

Lichtempfindliche Schichten mit Zinkoxyd

von

SIEGMUND EHRENSTORFER

1961

Lichtempfindliche Schichten mit Zinkoxyd

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Siegmond Ehrenstorfer
aus
München

April 1961



Berichterstatter: Professor Dr. G.-M. Schwab
Tag der mündlichen Prüfung 21. Juni 1961

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr.G.-M. Schwab

Vorstand des Physikalisch-Chemischen Instituts,
danke ich herzlich für die freundliche Anleitung
bei der Durchführung dieser Arbeit.

Für finanzielle Unterstützung danke ich dem Verband
der Chemischen Industrie, Düsseldorf.

Zu besonderem Dank fühle ich mich auch Herrn Re-
gierungsdirektor Dr. H. Treppesch verpflichtet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

I. Einleitung	Seite	1
II. Problemstellung		5
III. Experimenteller Teil		
A. Versuche, von der Belichtung abhängige Schwärzung zu erzeugen		
1. Herstellung der Emulsionen		6
2. Suche nach einer geeigneten Schicht-Unterlage		10
3. Die Lichtquellen		10
4. Die Fixierung der Schichten		11
5. Die Entwicklung des latenten Bildes		14
6. Beobachtungen bei Durchführung der ersten Versuche		17
7. Schlußfolgerungen		19
B. Versuche zur Verbesserung der Emulsionen		
1. Versuche zur Vermeidung der Schleierbildung		21
a) Untersuchungen über die Natur der Schleier		21
b) Ersatz der Gelatine durch Polyvinylalkohol und Wasserglas		22
c) Trocknung in Argonatmosphäre		24
d) Baden des Zinkoxyds in Silbersalzlösung		24
e) Verwendung von Komplexbildnern als Stabilisatoren		26
2. Versuche ohne Bindemittel		30
a) Zinkoxyd-Papiere		30
b) Zinkoxyd auf Propiofanschichten		31
3. Zinkoxyd-Brei		34
4. Schlußfolgerungen		37
C. Weitere Experimente mit Gelatineemulsionen		
1. Mit dotiertem Zinkoxyd		38
2. Emulsionen mit Zinkoxyd "transparent" bzw. Magnesiumoxyd		40
3. Zur Haltbarkeit des latenten Bildes		42
4. Die Schwärzungskurven		43
5. Die Wirksamkeit von Röntgenstrahlen		46
6. Sensibilisierung und spektrale Empfindlichkeit		47

IV. Theorie

1.Struktur und Eigenschaften von Zinkoxyd	53
2.Die Reaktion von belichtetem Zinkoxyd mit Silberionen in wäßriger Suspension	60
3.Der Einfluß organischer Stoffe auf die Reaktion in wäßriger Suspension	72
4.Schwierigkeiten bei der Herstellung der Emulsionen	74
5.Vorgänge bei Belichtung der Schichten - Entstehung des latenten Bildes	80
6.Einfluß der Dotierung von Zinkoxyd auf die Schwärzung	83
7.Die Vorgänge bei Entwicklung und Fixierung der Schichten	87
8.Die spektrale Empfindlichkeit der Platten und Ver- suche, die Emulsionen zu sensibilisieren	93

V. Schluß

Zusammenfassung	101
Literaturverzeichnis	105
Anhang	I - XII
Lebenslauf	

I. Einleitung.

Zinkoxyd ist ein besonders aktiver Photokatalysator für eine große Zahl von Redoxreaktionen. Die Zusammenstellung in Gmelins Handbuch der anorg. Chemie (1) läßt, auf den ersten Blick überraschend, einerseits stark oxydierende, andererseits reduzierende Wirkung von belichtetem Zinkoxyd erkennen:

Bei Gegenwart organischer Stoffe wirkt Zinkoxyd in wäßriger Suspension unter Lichteinwirkung reduzierend auf viele Metallionen, wie Kupfer, Blei, Quecksilber, Silber, Gold und Platin (2-9). Die Edelmetalle unter diesen werden auch bei Ausschluß organischer Substanzen reduziert, Quecksilber nur bis zur einwertigen Stufe.

Besonders häufig treten jedoch Oxydationsreaktionen in Erscheinung, die wohl in vielen Fällen, wenn auch nicht immer, durch Aktivierung von Luftsauerstoff ausgelöst werden. Dazu gehört vor allem die Bildung von H_2O_2 aus Wasser und gelöstem Sauerstoff (10-12), das Auftreten von Ozon (13) und Stickoxyden (14) bei Belichtung von Zinkoxyd mit einer Quecksilberlampe an der Luft, die Oxydation von Hg_2Cl_2 zu HgCl_2 bei Gegenwart von Sauerstoff (4), ferner die Oxydation von NH_4^+ -Ionen zu NO_2^- und weiter zu NO_3^- (15), sowie zahlreiche Ausbleichreaktionen mit organischen Farbstoffen (16). Auch die Oxydation von Alkoholen zu Aldehyden (9) wird bei Luftzutritt zu dieser Gruppe von Reaktionen zu zählen sein.

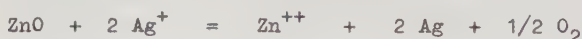
Besonders bemerkenswert ist die von C. Neuweiler (17) beobachtete Wirkung von belichtetem Zinkoxyd auf wäßrige Lösungen von Farbstoffen wie Thioindigo, Indigocarmin, Safranin T, Pinakryptolgrün, Indulin Z, Methylenblau, Pseudopurpurin, Malachitgrün, Diazinblau, Janusgrün und Benzolichtblau. Diese werden in reiner, luftfreier,

wäßriger Lösung gleichzeitig oxydiert und reduziert, bei Gegenwart von Traubenzucker, Rohrzucker, Benzidin oder Glycerin nur reduziert. Die Alkalität des Zinkoxyds und die Temperatur sollen auf die Photosensibilisierung keinen Einfluß haben. Auch Uranylio-nen erfahren an belichtetem Zinkoxyd eine Disproportionierung (18) in braungrünes U_3O_8 mit vierwertigem Uran und in UO_4 , in welchem Uran in der Oxydationsstufe 8 vorliegt, gemäß der Gleichung:



Dagegen ist die Zusammensetzung des zur Einwirkung gelangenden Strahlungsgemisches von Bedeutung. Die wirksamen Wellenlängen liegen wohl für die meisten der angeführten Reaktionen im nahen Ultraviolett (19), in einigen Fällen, wie bei der Bildung von Ozon und Stickoxyden aus Luft, scheint intensive Belichtung mit energie-reichen Strahlen erforderlich zu sein.

Vorliegende Arbeit fußt auf der Reduktion von Silberionen an Zinkoxyd bei Belichtung nach der Bruttogleichung:



Zum Verständnis der gestellten Aufgabe ist es nötig, die vorange-gangenen Untersuchungen (20) über diese Reaktion in wäßriger Suspension und deren Ergebnisse zusammenzufassen:

Wurde Zinkoxyd (p.a.) in wäßriger Silbersalzlösung suspendiert und unter Rühren belichtet, so schied sich zunächst auf diesem schwar-zes Silberoxyd ab, welches sich langsam in ledergelbes, elemen-tares Silber umwandelte. Gleichzeitig entstand gasförmiger Sauer-stoff. Auf die Geschwindigkeit dieser Reaktionen war neben anderen Faktoren vor allem die Wahl der Lichtquelle von Einfluß. Relativ schnell erfolgte der Übergang in grellem Sonnenlicht, langsam in diffusem Tageslicht; noch geringer war die Wirkung des Lichtes

einer Leuchtstoffröhre oder kleiner Glühlämpchen, dagegen wirkte am raschesten der stark ultraviolett haltige Lichtfluß einer Quecksilberhochdrucklampe. Um den Einfluß der Temperatur auszuschalten und eine Erhitzung der Suspension während der Belichtung zu verhindern, tauchte der Reaktionskolben in ein auf konstanter Temperatur gehaltenes Wasserbad. Die Absorption der Gefäßwände in Abhängigkeit von der Wellenlänge wurde bestimmt. Sie betrug bei 400 nm etwa 50% und erreichte im Ultraviolett 90 bis 100%. Demnach gelangten Wellen des sichtbaren und des nahen ultravioletten Gebietes zur Einwirkung.

Besonders bemerkenswert war die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Art des verwendeten Zinkoxyds: Bei Dotierung des Zinkoxyds p.a. mit etwa einem Molprozent Ga_2O_3 - das entspricht zwei Atomprozenten Ga^{3+} -Ionen - lief die Reaktion etwas rascher ab als mit undotiertem Zinkoxyd. Wurde dagegen mit einwertigen Lithiumionen dotiert, so fand nur sehr geringer Umsatz statt.

Die Menge des entwickelten Sauerstoffs wurde mittels einer Gasbürette bestimmt und entsprach etwa der Menge des elementaren Silbers. Äquivalente Mengen von Silber und Sauerstoff fanden auch E. Baur und A. Perret (8).

Nach Elmore und Tanner (2) findet schon bei Einwirkung gelben Lichtes ($\lambda = 5\ 100\ \text{\AA}$) ein Austausch von Zn^{2+} - gegen $2\ \text{Ag}^+$ -Ionen an der Oberfläche von Zinkoxyd statt, während die Reduktion der Silberionen nur mit Hilfe ultravioletten Lichtes möglich sein soll. Nach unseren Beobachtungen sind diese Vorgänge jedoch nicht so scharf voneinander zu trennen. Wir kommen auf diese Frage im

IV. Kapitel bei Besprechung des Reaktionsmechanismus (S. 60 ff.) zurück.

Durch Zusatz oxydierbarer, organischer Stoffe zur Suspension von Zinkoxyd in Silbersalzlösung wurde die Reduktion der Silberionen beschleunigt und die Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs verhindert.

II. Problemstellung.

Diese Arbeit stellt einen Versuch dar, die weiter oben diskutierte Reaktion praktisch anzuwenden zur Herstellung lichtempfindlicher Schichten. Dabei gingen wir von folgenden Vorstellungen aus:

In wäßriger Suspension werden Silberionen an Zinkoxyd adsorbiert und bei Belichtung reduziert. Wenn auch bei sehr kurzer Belichtung schon einige der adsorbierten Ionen zu Silberatomen reduziert werden und deren Anzahl der Zahl der absorbierten Lichtquanten annähernd proportional ist, so sollte es möglich sein, diese Silberkeime zu entwickeln und so nach Art der photographischen Verfahren verschiedene Schwärzungsgrade in Abhängigkeit von der eingestrahltten Lichtmenge zu erhalten.

Die Emulsionen sollten also neben einem Bindemittel in der Hauptsache Zinkoxyd und Silberionen und eventuell nötige Zusätze enthalten. Um zur Erzeugung sichtbarer Bilder mit kurzen Belichtungszeiten auszukommen, sollte ein Entwicklungsverfahren gefunden werden, das es erlaubte, ein latentes Bild zu entwickeln, falls die oben gemachten Annahmen sich als richtig erweisen würden.

Nachdem die Entwicklung so weit gediehen war, wurde noch versucht, die Emulsionen mit Hilfe organischer Farbstoffe für den sichtbaren Spektralbereich zu sensibilisieren.

III. Experimenteller Teil.

A. Versuche, von der Belichtung abhängige Schwärzung zu erzeugen.

Zur Herstellung der Emulsionen wurden folgende Agenzien verwendet:

"Inerte Gelatine" von Fa. Koepff u. Söhne, Heilbronn

Polyviol W 40 u. W 60 von Fa. Wacker, Burghausen

Silbernitrat p.a. Merck

Zinkoxyd p.a. Merck

Zinkoxy "aktiv" und "transparent" von Fa. Farbenfabriken

Bayer, Leverkusen

Zinkoxyd mit 1 Mol% Galliumoxyd dotiert

Zinkoxyd mit 1 Mol% Lithiumoxyd dotiert.

Die beiden dotierten Zinkoxyd-Präparate wurden nach der von J. Block entwickelten Methode durch Glühen der Oxydmischungen hergestellt (vgl. 21).

Natriumsulfit siccum, chem. rein.

1. Herstellung der Emulsionen.

Als Bindemittel verwendeten wir zunächst das in der Photographie gebräuchlichste, Gelatine und zwar sog. "inerte" Gelatine, welche keine störenden Beimengungen (Schwefel-Verbindungen!) enthält. Beobachtungen an Gelatineemulsionen veranlaßten uns später, zu einer Reihe von Ansätzen Polyvinylalkohol, Polyviol W 40 und W 60 als Bindemittel zu verwenden. Dieses synthetische Produkt erfordert spezielle Zusätze, damit es ein quellfähiges Gel ergibt. Dadurch wurde ein etwas abgeändertes Verfahren notwendig, worauf wir später noch näher eingehen werden.

Die Gelatineemulsionen wurden auf verschiedene Art hergestellt.

Zunächst verfahren wir nach folgendem Rezept: Eine abgewogene Menge Gelatine (2g) ließen wir in der zehnfachen Menge Wasser 30 Minuten quellen, lösten sie durch Erwärmen auf 60 bis 70°C, gaben etwa die gleiche Menge (20 ccm) an Silbersalzlösung zu und zum Schluß Zinkoxyd (1-2g). Dann wurde gut verrührt. Dabei ergab sich eine Mischungstemperatur von 30-33°C, bei welcher die Emulsion noch gut vergossen werden konnte, ohne sofort zu erstarren. Die Menge reichte aus, 5 bis 10 Platten der Größe 8,5 mal 10 cm zu begießen.

Dieses Verfahren hatte jedoch verschiedene Mängel:

1. Das Zinkoxyd setzte sich infolge seiner größeren Dichte schnell zu Boden, wodurch eine gleichmäßige Verteilung in den Schichten schwierig wurde.
2. Die Hauptmenge der Silberionen befand sich in Lösung, nicht an Zinkoxyd adsorbiert und
3. die Viskosität der Emulsionen war ziemlich gering.

Wir versuchten daher, das Herstellungsverfahren dadurch abzuändern, daß wir die Gelatine gleich in der Silbersalzlösung quellen ließen, wobei dann sehr vorsichtig erwärmt werden mußte. Das Zinkoxyd versuchten wir durch nasses Mahlen schon vor der Zugabe zur Gelatine-Lösung in feinverteilte Suspension überzuführen, oder wir verrieben es in der Reibschale mit der Silbersalzlösung. Die Reihenfolge der Mischung der einzelnen Bestandteile war für die Homogenität der Emulsion von Bedeutung, übte jedoch wenig Einfluß auf die späteren Eigenschaften der getrockneten Schichten aus. Um ein Absetzen des schwereren Zinkoxyds zu verhindern, waren wir bestrebt, die Mischungen möglichst zähflüssig herzustellen. Dabei bildete sich jedoch ein hartnäckiger Schaum, der sich beim

Vergießen sehr störend bemerkbar machte. Eine größere Zahl von Luftblasen in der Schicht bewirkte sehr ungleichmäßige Schichtdicke, beim Entwickeln Ränder und dunkle Flecken. Um das Schäumen zu vermeiden, durfte eine gewisse Viskosität nicht überschritten werden, und trotzdem noch auftretende Luftblasen mußten sofort nach dem Vergießen mit einem Glasstab entfernt werden.

Später, bei Verwendung des sehr feinkörnigen Zinkoxyds "aktiv", erwies es sich als vorteilhaft, das trockene Zinkoxydpulver in der angewärmten Reibschale mit der heißen Lösung der Gelatine in Wasser zu verreiben, um eine gleichmäßige Verteilung zu erhalten und dann erst die Silbersalzlösung zuzusetzen. So erhielten wir Emulsionen, die infolge ihrer Homogenität und mittleren Viskosität die günstigsten Eigenschaften hatten, wenngleich sich das Auftreten kleiner Luftbläschen nicht immer ganz vermeiden ließ.

Die voranstehend öfters erwähnte Silbersalzlösung war fast immer eine $n/10$ Lösung von Silbernitrat in dest. Wasser. Zur Herstellung der für photographische Zwecke benutzten Emulsionen werden jedoch etwa 1 n Lösungen von Silbernitrat verwendet (22), die durch Verdünnung mit annähernd der gleichen Menge Kaliumbromidlösung und Gelatinezusatz eine Emulsion ergeben, deren Gehalt an Silber etwa einer 0,5 normalen Lösung entspricht. Wir hatten uns daher von einer höheren Konzentration an Silberionen größere Empfindlichkeit erhofft. Dem standen jedoch andere Einflüsse entgegen: Bei Verwendung einer 0,5-normalen Silbernitratlösung trockneten die Schichten nur langsam, nahmen bei Regenwetter sogar Feuchtigkeit aus der Luft auf und wurden klebrig. Die Haltbarkeit dieser Emulsionen war viel geringer, zum Teil waren sie schon am nächsten Tag braun gefärbt,

vermutlich durch Ausscheidung kolloidalen Silbers. Auch bei der späteren Verwendung einer Lösung von Natriumdisulfitoargentat anstelle von Silbernitratlösung war eine Erhöhung der Konzentration nicht möglich: Die Konzentration des Natriumsulfits mußte entsprechend der Silberionenkonzentration erhöht werden, was zur Folge hatte, daß Natriumsulfid und Natriumdisulfitoargentat während der Trocknung als weißes Pulver auskristallisierten. Bei Verwendung von 1/100 normaler Lösung wurde die Empfindlichkeit sehr gering.

Somit war die n/10 Silbernitratlösung die einzig geeignete, wenn damit auch keine hohe Empfindlichkeit erzielt werden konnte. Aber um zu erforschen, wie weit prinzipiell die Möglichkeiten zur Herstellung lichtempfindlicher Schichten mit Zinkoxyd als Photokatalysator gegeben sind, was wir uns zum Ziel gesetzt hatten, war hohe Empfindlichkeit nur in zweiter Linie von Bedeutung.

Auch Silbersulfat anstelle von Silbernitrat änderte die Eigenschaften der Emulsionen nicht. Das Anion hatte also darauf keinen Einfluß.

Das Vergießen erfolgte von Hand, ähnlich wie von E.v. Angerer (23) beschrieben: Einige ccm der warmen Emulsion wurden auf die Unterlage gegossen und mit einem Glasstab gleichmäßig verteilt. War zuviel der Emulsion aufgetragen, so daß dickere Schichten entstanden wären als erwünscht, so ließen wir einen Teil der Emulsion durch Schräghalten der Unterlage wieder ablaufen, verteilten den Rest wieder möglichst gleichmäßig und ließen die Platten in waagrechter Lage trocknen. Dabei wurden die Schichten am äußeren Rand von etwa 1/2 cm Breite immer etwas dünner als in der Mitte. Dieser Rand wurde bei den Versuchen meist nicht belichtet.

2. Suche nach einer geeigneten Schicht-Unterlage.

Als Unterlage für die lichtempfindlichen Schichten erprobten wir einige Kunststofffolien nicht bekannter Zusammensetzung, ferner Glasplatten und später auch Papier. Die Haftung der Schichten auf den Kunststoffolien war sehr schlecht: Schon beim Trocknen löste sich häufig die Emulsion infolge Schrumpfung zum Teil von der Unterlage, vollständig im Entwicklerbad.

Auf Papier, selbst auf speziellem Rohpapier für photographische Zwecke, machten sich immer störende Nebenreaktionen bemerkbar, verursacht durch die reduzierende Wirkung der Zellulose auf Silberionen. Wir versuchten diese Störung zu umgehen mit Hilfe von reiner Gelatine als Zwischenschicht, die wir mit Chromalaun nach der Vorschrift von J.M. Eder (24) härteten. Es gelang jedoch nicht, gleichmäßig dicke Schichten auf Papierunterlage zu erhalten, da die hierzu nötigen maschinellen Vorrichtungen fehlten. Dagegen war es viel einfacher, Emulsionen auf Glas zu vergießen, welches sich gegen Silberlösung inert verhält und nicht das Bestreben hat, sich wie Papier beim einseitigen Anfeuchten zu verkrümmen. Deshalb verwendeten wir fast ausschließlich Glasplatten und zwar Dia-Deckgläser von der Größe 8,5 mal 10 cm, wie sie im Handel erhältlich sind.

3. Die Lichtquellen.

Am besten geeignet erschien uns nach den vorangegangenen Untersuchungen (20), die eingangs besprochen wurden, eine Quecksilberlampe mit hohem ultravioletter Strahlungsanteil. Darum benutzten wir zunächst zur Belichtung der Platten eine Quecksilber-

hochdrucklampe, wie sie auch zur Untersuchung der Reaktion in wäßriger Suspension in Gebrauch war. Das Maximum des Lichtflusses lag bei dieser zwischen 350 und 400 nm, also im nahen Ultraviolett, wo sich auch die erste Absorptionsbande der Zinkoxyd-Grundgitterabsorption findet.

Später benutzten wir der bequemeren Handhabung halber eine Philips Mischlichtlampe von 160 W, welche ein Quecksilberentladungsröhr und eine Glühlampenwendel in einem opalisierenden Glaskolben vereinigt. Die ausgestrahlte Strahlungsenergie verteilt sich, nach Angaben der Herstellerfirma, über einen weiten Bereich vom sichtbaren Rot bis ins Ultraviolett.

Schließlich erwies sich jedoch eine gewöhnliche Glühfadenlampe von 100 W als ebenso brauchbar und erlaubte, mit relativ kurzen Belichtungszeiten von 1-60 Sekunden schon deutliche Schwärzungen zu erzielen. Bei den gebräuchlichen Glühlampen liegt bekanntlich das Maximum der Energieausstrahlung im Rot und Ultrarot, jedoch sind violette und ultraviolette Anteile noch vorhanden.

Auch Tageslicht wirkt auf unsere Schichten unter Bildung von Silberkeimen. Da dessen Intensität und spektrale Zusammensetzung jedoch starken Schwankungen unterworfen ist, verwendeten wir im allgemeinen künstliche Lichtquellen.

4. Fixierung der Schichten.

Zur Fixierung der Platten mußte das überschüssige Silbernitrat nach der Belichtung aus den Schichten gelöst werden. Wasser allein genügte dazu nicht: auch nach mehrstündigem Wässern ergab eine nachfolgende Belichtung noch deutliche Schwärzung.

Die in der Photographie gebräuchlichen Fixierbäder mit Natriumthiosulfat und Kaliumdisulfit waren ebenfalls nicht geeignet: einerseits wirkten sie reduzierend auf freie Silberionen, andererseits lösten sich die Schichten infolge der schwach sauren Reaktion (p_H 5 durch Abspaltung von SO_2 aus Kaliumdisulfit) von der Unterlage ab. Aus dem gleichen Grunde schieden auch verdünnte Lösungen von Zitronensäure und Schwefelsäure aus.

Wir versuchten dann, mit Komplexonlösungen, 1/10 und 1/100 normal, die Silberionen herauszulösen, da diese Lösungen nicht reduzierend wirken und auch mit Silber Komplexe bilden. Aber auch hier löste sich nur ein Teil des Silbers, zum anderen Teil blieb es in der Schicht.

Gut wirksam war dagegen verdünnte Ammoniaklösung. Diese mußte jedoch sehr verdünnt, - ca. 1 ccm konz. Ammoniak auf 100 ccm Wasser - angewandt werden, da sich bei höherer Konzentration die Schichten ebenso wie in saurer Lösung von der Unterlage lösten und die durch Belichtung oder Entwicklung erzielte Schwärzung während des Fixiervorganges etwas abnahm. Bei vorsichtiger Anwendung konnten wir aber eine große Zahl von Platten mit ca. einprozentigem Ammoniakwasser gut fixieren.

Bei Verwendung eines sulfithaltigen Entwicklers (s. S. 16) fand, wie zu vermuten war, gleichzeitig Fixierung statt; darum benutzten wir ca. 10%ige Natriumsulfitlösung zum Fixieren. Dies brachte den Vorteil, daß zwischen Fixierbad und Entwicklerbad keine Wässerung zwischengeschaltet werden mußte. Die Fixierung erfolgte jedoch nicht so rasch wie mit Ammoniak-

wasser und nicht immer unbedingt vollständig.

Nachdem wir später zur Emulsionsbereitung nicht mehr Silber-nitratlösung, sondern die Lösung des oben erwähnten Silber-Sulfit-Komplexes verwendeten, war der Gebrauch eines sulfit-haltigen Fixierbades ratsam. Dadurch wurde die Fällung von Silbersulfit, die infolge der verdünnenden Wirkung der Fixierlösung eintreten konnte, vermieden. Am besten eignete sich daher für die sulfithaltigen Emulsionen ein von J.M.Eder (25) empfohlenes Fixierbad für physikalisch zu entwickelnde Photoplatten von der Zusammensetzung:

100 g Natriumthiosulfat krist.

20 g Natriumsulfit sicc.

500 ccm Wasser.

Dieses erfüllte alle gestellten Anforderungen:

1. Das p_H von etwa 9 führte noch nicht zur Ablösung der Schichten von der Unterlage.
2. Die Fixierung erfolgte schnell, innerhalb 15 Minuten.
3. Der Sulfitzusatz verhinderte die Fällung der Silber-
ionen als Ag_2SO_3 .
4. Das Bad konnte öfters verwendet und aufbewahrt werden.

Ein Beispiel für die damit erzielten Ergebnisse zeigt

Abb. 1 (Anhang).

5. Die Entwicklung des latenten Bildes.

Nachdem die auskopierten Schichten (Abb. 1) brauchbar erschienen, gingen wir daran, einen geeigneten Entwickler zu suchen. Daß einer der gewöhnlich verwendeten Entwickler für Silberhalogenid-Emulsionen nicht geeignet war, stand von vornherein fest: Das Reduktionspotential ist in diesen relativ groß, so daß freie Silberionen sofort reduziert würden. Außerdem standen in unserem Falle nicht entwicklungsfähige Körner von unlöslichem Silbersalz zur Verfügung, wie in den photographischen Schichten, sondern günstigstenfalls kleine Keime von elementarem Silber, die nur sogenannter physikalischer Entwicklung zugänglich sein konnten. Wir versuchten daher die Entwicklung mit "physikalischen Entwicklern", die neben einem Reduktionsmittel auch Silbersalze gelöst enthalten. Sie stellen ein instabiles Redoxsystem dar, das vorzugsweise an schon vorhandenen Keimen Silber abscheidet. Das gelöste Silber wird durch einen Komplexbildner vor sofortiger Reduktion geschützt. Die Lösungen von Reduktionsmittel und Silbersalz müssen daher getrennt aufbewahrt werden und dürfen erst kurz vor Gebrauch gemischt werden.

Bei der Entwicklung zeigte sich, daß die Vermeidung unerwünschter Silberkeime in den nicht belichteten Teilen der Schichten sehr schwierig war. In den unfixierten Schichten traten bei längerer Aufbewahrung selbst im Dunkeln graue bis schwarze Verfärbungen auf, die auch schon während des Trocknens entstehen konnten, vor allem dann, wenn dies bei Regenwetter infolge hoher Luftfeuchtigkeit nur langsam (in 2-3 Tagen)

erfolgte. Während der Entwicklung wurden nicht nur die Belichtungskeime, sondern auch diese Schleierkeime verstärkt, welche je nach ihrer Zahl zu mehr oder minder starker Grundschwärzung führten. Diese Erscheinungen waren die hauptsächlichste Schwierigkeit bei der Durchführung der gestellten Aufgabe, da die für Silberhalogenid-Emulsionen verwendeten Stabilisatoren in diesem Falle nicht geeignet waren (siehe Abschnitt IV.).

Wir benutzten zur Entwicklung zunächst einen physikalischen Entwickler, den E.v.Angerer empfiehlt (26), mit den Bestandteilen Metol, Zitronensäure und Silbernitrat. Infolge der Acidität der Zitronensäure lösten sich jedoch die Schichten von der Unterlage, und außerdem entstand sehr schnell ein blauschwarzer Schleier durch Silberabscheidung aus dem Entwickler.

Nach einigen Versuchen gingen wir daher zu einem anderen, neutralen Entwickler über, der außer Silbernitrat als Komplexbildner Natriumsulfit und als Reduktionsmittel Paraphenylen-diamin enthielt (l.c.). Dieser wirkt weniger stark reduzierend als der oben angegebene, entwickelt daher langsamer, aber trotzdem bildeten sich sehr feinkörnige Schleier in den Schichten, die im auffallenden Licht ockergelben, im durchfallenden die verschiedensten Farbtöne von Violett über Blau und Gelb bis Dunkelrot annahmen. Nach J.M.Eder (27) entstehen diese "dichroitischen" Schleier durch Abscheidung von kolloidalem Silber vor allem dann, wenn der Entwickler Lösungsmittel für Silberhalogenide, wie Natriumsulfit oder Ammoniak enthält und

langsam wirkt. Tatsächlich macht sich ein Verfahren von R.D.Bensley (28) diese kolloidale Silberabscheidung zunutze, um durch kontrollierte Entwicklung Farbbilder zu erzeugen. Zur Vermeidung des dichroitischen Schleiers empfiehlt Eder (l.c.) den Gehalt an Silberhaloid-Lösungsmittel, also in unserem Falle an Natriumsulfit, im Entwickler zu vermindern. Dieser Weg schien jedoch nicht geeignet, da in unseren Schichten nur physikalische Entwicklung möglich war, im Gegensatz zur chemischen Entwicklung von Silberhalogenidemulsionen, bei welcher Vorgänge im Innern des Silberhalogenidkornes maßgeblich beteiligt sind (vgl. Abschn.IV).

Einen großen Fortschritt brachte die Verwendung eines modifizierten, sulfithaltigen Entwicklers, bei welchem Silbernitrat durch Quecksilber-II-bromid ersetzt ist (29, Anmerkung ⁺⁾). Dieser ergab nur mehr schwache Schleier von schwarzer Färbung, deren Stärke jedoch zunächst von einem Versuch zum andern aus unersichtlichen Gründen stark schwankte. Ein Beispiel zeigt Abb. 2 (Anhang). Weitgehende Ausschaltung des Schleiers gelang erst später, nachdem wir die Emulsionen durch Zusatz des Silberkomplexebildenden Sulfit-Anions stabilisierten. Dieser Entwickler bot außerdem den Vorteil, daß die Mischung beider

⁺⁾ Anmerkung: Da dieser Entwickler für alle weiteren Versuche Verwendung fand, sei die Zusammensetzung hier angegeben:

Lösung a: 1000 ccm H_2O , 180g Na_2SO_3 sicc., 9g $HgBr_2$

Lösung b: 1000 ccm H_2O , 20g Na_2SO_3 sicc., 20g Metol

Zur Verwendung mischt man 150 ccm Lösung a mit 30 ccm Lösung b.

Lösungen einige Zeit brauchbar blieb, also wiederholt verwendet werden konnte. Beim Aufbewahren nahm zwar die Reduktionskraft des Entwicklers ab, jedoch ließ sich die geringere Wirkung durch Verlängerung der Entwicklungszeit von ca. 3 Minuten auf 10-20 Minuten ausgleichen.

6. Beobachtungen bei Durchführung der ersten Versuche.

Wir fassen hier die experimentellen Ergebnisse der ersten 50 Emulsionsansätze zusammen. Sie lieferten ein Verfahren zur Herstellung lichtempfindlicher Schichten, zu deren Fixierung und zur Entwicklung photolytischer Silberkeime, welches aber noch mangelhaft war:

a) Gelatine, Silbernitrat und Zinkoxyd wurden mit Wasser in geeigneter Weise, wie auf S. 6 ff. beschrieben, zu einer Emulsion verarbeitet, die das Zinkoxyd in suspendierter Form enthielt. Diese wurde noch warm auf Glasplatten vergossen, überschüssige Emulsion durch Schräghalten der Platten entfernt. Von dem Zeitpunkt an, da Zinkoxyd und Silbernitrat in Berührung kamen, wurde in der Dunkelkammer bei Rotlicht gearbeitet. Das Trocknen erfolgte an der Luft im Dunkeln in waagerechter Lage. Dabei bildete sich manchmal schon ein leichter grauer Schleier, der sich bei längerem Aufbewahren langsam verstärkte, bis nach 2 bis 3 Wochen die Schichten grauschwarz gefärbt waren. Emulsionen mit hoher Konzentration an Silbernitrat (über $n/10$ bis $n/2$) trockneten nur schwer, blieben zum Teil klebrig und waren innerhalb weniger Tage grau gefärbt.

b) Zur Belichtung wurden die Platten mit einer Papiermaske

abgedeckt, in die verschiedene Öffnungen geschnitten waren, so daß belichtete und unbelichtete Teile der Platten miteinander verglichen werden konnten. Als Lichtquellen dienten Quecksilberlampen mit hohem ultraviolettem Strahlungsanteil. Zur Erzielung sichtbarer Schwärzungen ohne Entwicklung waren Belichtungszeiten von Minuten erforderlich, zur Erzeugung eines latenten Bildes genügten Sekunden.

c) Die Fixierung gelang am besten mit stark verdünntem Ammoniakwasser. Durch ein Bad von 15 Minuten in ca. 1%iger Ammoniaklösung wurde alles überschüssige Silbernitrat aus den Schichten gelöst, ohne diese weiter zu verändern. Die Fixierung wurde teils vor, teils nach der Entwicklung vorgenommen.

d) Bei der Entwicklung bildeten sich Schleier von wechselnder Stärke, die sowohl auf Silberkeimbildung während des Trocknens und Lagerns der Platten als auch auf Silberabscheidung aus dem Entwickler zurückgeführt werden konnten. Wurde vor der Fixierung entwickelt, so war der größte Schwärzungsunterschied zwischen belichteten und unbelichteten Teilen in einem frisch angesetzten Entwicklerbad schon nach 1 bis 3 Minuten erreicht. Weitere Entwicklung führte in der Hauptsache zur Verstärkung der Grundschwärzung und damit zur Verschleierung des Bildes. War jedoch vorher schon fixiert worden, so ging die Entwicklung bedeutend langsamer vonstatten. Erst nach 5 bis 10 Minuten (abhängig von Zusammensetzung der Emulsion, Schichtdicke, Belichtungszeit) erschienen die ersten Bildspuren, die Entwicklungszeit mußte auf 15-30 Minuten ausgedehnt werden. Die Qualität der entstehenden

Bilder war in jedem Fall schlecht, da sich über die ganze Platte Schleier zogen.

e) Mikroskopische Betrachtung der entwickelten Schichten zeigte im Auflicht deutlich die Abscheidung von metallischem, grau glänzendem Silber auf den vorher weißen Zinkoxydkristallen. Auch an den nicht belichteten Stellen war Silberabscheidung zu beobachten, wenn auch weniger stark als an den belichteten. Im durchfallenden Licht mußten wir feststellen, daß nicht nur auf den Zinkoxydkörnchen Silber abgeschieden war, sondern auch dazwischen in der Gelatine sehr feinkörniges Silber sich befand. Dieses erschien im Durchlichtmikroskop meist als rötlicher Schleier mit unscharfem Übergang zu den nicht belichteten Stellen, die einen schwächeren Schleier aufwiesen.

An den auskopierten Schichten, d.h. belichteten, fixierten, aber nicht entwickelten Schichten, zeigten sich diese Beobachtungen noch deutlicher: Die unbelichteten Teile blieben farblos, die Zinkoxydkörnchen weiß, an belichteten Stellen war Silber auf dem Zinkoxyd und ein kolloidaler Schleier zwischen den Körnern zu sehen.

Blindproben ohne Zinkoxyd ergaben dementsprechend ebenfalls sichtbare Unterschiede zwischen belichteten und unbelichteten Teilen, wenn auch viel geringere als bei Gegenwart von Zinkoxyd. Die auftretenden Färbungen bestanden auch hier aus sehr feinkörnigen, kolloidalen Silberabscheidungen, wie später festgestellt wurde (vgl.S.22).

7) Schlußfolgerungen.

Aus diesen Versuchen zogen wir folgende, für die weitere Entwicklung bedeutsame Schlüsse:

1. Herstellung lichtempfindlicher Schichten auf der Basis von Zinkoxyd und Silbersalzlösung war möglich, wenn auch noch sehr unvollkommen.
2. Die größte Schwierigkeit bestand in der Abscheidung kolloidalen Silbers beim Trocknen und Aufbewahren der getrockneten Platten.
3. Durch verschieden lange Belichtung mit uv-Strahlern konnten abgestufte Schwärzungen erzielt werden.
- 3a. Die Empfindlichkeit war sehr stark von der Schichtdicke abhängig.
- 3b. Die spektrale Empfindlichkeit wurde, soweit erkennbar, hauptsächlich von der Absorption des Zinkoxyds bestimmt, sollte also im nahen Ultraviolett beginnen.
- 3c. Schichten ohne Zinkoxyd wurden ebenfalls durch ultraviolette Licht geschwärzt, aber viel schwächer als solche mit Zinkoxyd.
- 3d. Die mikroskopische Untersuchung der belichteten Stellen zeigte Silberabscheidung auf den Zinkoxydkörnchen und vermutlich kolloidale Silberabscheidung zwischen den Körnchen in der Gelatine.
- 3e. Im Ultraviolett absorbierende Materialien, wie Glas, Kunststoff (Polyester), Pyrexglas usw. wirkten abschwächend auf die Wirkung des Lichtes bei diesen 50 Emulsionen, die verhältnismäßig wenig Zinkoxyd enthielten.
4. Die Fixierung gelang am besten mit 1%igem Ammoniakwasser.
5. Auch Entwicklung des bei kurzer Belichtung entstehenden, latenten Bildes war mit einem sog. physikalischen Entwickler möglich, wenn auch meist mit starker Schleierbildung verbunden.

5a. Diese Verschleierung konnte auf 2 verschiedene Ursachen zurückgeführt werden: auf die Bildung von Schleierkeimen durch Reduktion von Silberionen in der Schicht (vgl. Punkt 2) und auf Silberabscheidung aus dem Entwickler auch ohne vorhandene Keime.

5b. Die Entwicklung konnte vor oder nach der Fixierung vorgenommen werden, ohne große Unterschiede in der Qualität der Bilder zu erhalten.

6. Ein weiterer Nachteil war die verhältnismäßig grobe Körnung des geglühten Zinkoxyds, das sich in der Emulsion rasch zu Boden setzte und in den getrockneten Schichten zum Teil dicke Klumpen bildete.

B. Versuche zur Verbesserung der Emulsionen.

1) Versuche zur Vermeidung der Schleierbildung.

a) Untersuchung der Schleier.

Nach den im vorigen Abschnitt angeführten Beobachtungen war nun die vordringlichste Aufgabe, die Silberabscheidung in der Gelatine zwischen den Zinkoxydkörnern zu verhindern, um klare, unverschleierte Bilder zu erhalten. Im Idealfalle sollten nur auf den vom Licht getroffenen Zinkoxydkörnchen Silberkeime gebildet werden. Es entstanden aber auch ohne Mitwirkung des zugesetzten Zinkoxyds Keime und zwar unter zwei verschiedenen Voraussetzungen:

1. beim Aufbewahren der Platten nach einigen Tagen im Dunkeln und
2. bei Belichtung mit ultravioletem Licht.

In beiden Fällen mußte Reaktion der Silberionen mit der Gelatine angenommen werden, die im Dunkeln langsam, bei Belichtung rasch erfolgte. Daß es sich bei den im Entwickler entstehenden starken

Schleiern tatsächlich um Abscheidung von kolloidalem Silber handelte, zeigte eine genauere chemische Untersuchung der verschieden gefärbten Schichten. Das Aussehen, hauptsächlich bei Betrachtung im Mikroskop und im durchscheinenden Licht, wie auf Seite 18 f. beschrieben, ließ auch die Vermutung zu, daß es sich um Oxydationsprodukte der Entwicklersubstanzen oder der Gelatine handelte. Wir prüften die Löslichkeit der Färbungen in verd. NH_3 - und KCN-Lösung, in HNO_3 , H_2SO_4 und HCl . In NH_3 - und KCN-Lösung löste sich die Färbung nur bei Zugabe von H_2O_2 oder langsam bei Luftzutritt, in HNO_3 sofort, in H_2SO_4 nur zum Teil und mit HCl entstand eine weiße Trübung. Außerdem behandelten wir diese gefärbten Platten mit photographischem Verstärker und Abschwächer (30) (K_2HgJ_4 - und Chromverstärker, Chromabschwächer und Farmerschem Abschwächer). Dabei verhielten sich die Schleier in beiden Fällen wie gewöhnliche Silberbilder: Die bunten Farben verschwanden und die Färbung wurde grauschwarz, was wohl auf Vergrößerung der Teilchen zurückzuführen war.

b) Ersatz der Gelatine durch Polyvinylalkohol und Wasserglas. Wir hatten zunächst vermutet, daß reduzierende Gruppen der die Gelatine aufbauenden Eiweißmoleküle für die Instabilität der Emulsionen verantwortlich seien und sich dieser Mangel bei Ersatz der Gelatine durch ein inertes Bindemittel, wie Polyvinylalkohol, beheben ließe. Ehe brauchbare Emulsionen mit Polyvinylalkohol hergestellt werden konnten, waren mehrere Vorversuche nötig, da dieses auf synthetischem Wege gewonnene Bindemittel im Gegensatz zur Gelatine ohne besondere Zusätze nicht geliert. Viele der in der Literatur angegebenen Geliermittel ergeben mit Silbernitrat Umsetzungen und waren deshalb für unsere Emulsionen

nicht geeignet. So schied das meist empfohlene Geliermittel, nämlich Gallussäurelösung, aus, da es in der Emulsion augenblicklich einen grauschwarzen Niederschlag erzeugte. Boraxlösung brachte die Emulsion sofort zum Erstarren, langsamer wirkte dagegen die alkoholische Lösung freier Borsäure. Weitere Versuche zeigten, daß nur das Salz, also die Anionen H_2BO_3^- , HBO_3^{--} oder BO_3^{---} gelierend wirkten. Daher setzten wir der Emulsion zunächst die alkoholische Lösung freier Borsäure zu und ließen nach dem Vergießen etwa 10 Minuten lang Ammoniakdämpfe über die Platten streichen, wobei die Schichten zu einem Gel erstarrten. Nach dem Trocknen blieb dieses in Wasser quellfähig. Bei den Versuchsbedingungen bildete sich kein Niederschlag von Silberborat. Im übrigen verfahren wir ähnlich wie bei Verwendung von Gelatine (vgl. S. 6 f.).

Nach einem anderen Verfahren stellten wir die Emulsion ohne Borsäurezusatz her und badeten die gegossenen und leicht ange-trockneten Schichten in 3-6% wäßriger Boraxlösung mit gleichem Erfolg wie bei der oben beschriebenen Methode.

Beide Verfahren wiesen Vor- und Nachteile auf:

Bei letzterem konnte durch das Boraxbad ein Teil des Silbers in der Schicht als Silberborat gefällt werden, ein Teil ging als Komplexsalz in Lösung, und falls die Schicht nicht zäh genug war, lösten sich Teile davon ab.

Bei dem zuerst beschriebenen Verfahren traten diese Schwierigkeiten nicht auf, dagegen war nicht bekannt, ob die Einwirkung von Ammoniakgas die Eigenschaften der Emulsionen veränderte.

Schließlich war jedoch die Art der Emulsionsherstellung und

Behandlung nicht entscheidend, denn alle mit Polyviolschichten erhaltenen Ergebnisse glichen denen mit Gelatineemulsionen: Instabilität beim Aufbewahren, Schleierbildung bei der Entwicklung und auch Silberabscheidung in der Emulsion zwischen den Zinkoxydkörnern und in zinkoxydfreien Schichten.

Auch ein Versuch mit Wasserglas als Bindemittel anstelle von Gelatine bzw. Polyvinylalkohol zeigte die gleichen Erscheinungen. Außerdem ergab Wasserglas kein quellfähiges Gel und fiel nach dem Trocknen von der Unterlage staubförmig ab.

c) Trocknung in Argonatmosphäre.

Die Ursache für die geringe Haltbarkeit konnte also nicht oder nicht allein im Bindemittel liegen: Den möglichen Einfluß der Atmosphäre prüften wir dadurch, daß wir einige Proben unter einer mit Argon gefüllten Glasglocke über CaCl_2 bzw. P_2O_5 trocknen ließen und mit luftgetrockneten Schichten verglichen. Dabei zeigten sich keine wesentlichen Unterschiede; nur die Trocknungsgeschwindigkeit war natürlich verschieden, was zu Unterschieden in der Empfindlichkeit und der Schleierbildung führte.

d) Baden des Zinkoxyds in Silbersalzlösung.

Nun versuchten wir, das Silbersalz, soweit möglich, auf dem Zinkoxydkatalysator zu fixieren, indem wir Zinkoxyd in Silbersalzlösung badeten, abfiltrierten und trockneten. Dabei mußten wir überraschende Beobachtungen machen: Während Zinkoxyd in wäßriger Silbernitratlösung tagelang ohne Veränderung aufbewahrt werden kann, wurde das gebadete Zinkoxyd beim Trocknen

auch in völliger Dunkelheit grau. Die Löslichkeit der Graufärbung in verdünntem Ammoniak und Kaliumcyanidlösung und in verdünnter Säure ließ vermuten, daß sich Silberoxyd gebildet hatte. Nach einigen Tagen entstand auch braunes Silber. Wir kommen später noch einmal auf einen ähnlichen Versuch zurück, der die hier gemachten Beobachtungen bestätigte (S. 36). Bei schnellem Trocknen im warmen Luftstrom eines Föhns wurde die Färbung nur hellgrau.

Trotz geringer Aussichten auf Erfolg verwendeten wir dieses graue Zinkoxyd mit adsorbiertem Silbersalz zur Emulsionsherstellung. Dabei ergaben sich jedoch wichtige Beobachtungen:

1. Die Haltbarkeit der Schichten war ebenso gering wie bei den vorhergehenden Versuchen, da der größte Teil des anhaftenden Silbernitrats in der wäßrigen Emulsion in Lösung ging.
2. Die Lichtempfindlichkeit war relativ groß: bei der Bestrahlung mit dem Licht der Quecksilberhochdrucklampe entstand in wenigen Sekunden ein kräftiges Bild.
3. Die sehr kurz belichteten Platten ergaben gute, unverschleierte Bilder, wenn vor der Entwicklung fixiert wurde (die Schichten durften jedoch nicht älter als 1 Tag sein, mußten also schnell getrocknet und verarbeitet werden).
4. Bei Entwicklung vor der Fixierung entstanden stark verschleierte Bilder.

Damit hatten wir wichtige Anhaltspunkte gewonnen:

Die Unbeständigkeit der Emulsionen war nicht in erster Linie von den Eigenschaften des Bindemittels verursacht worden, sondern wohl hauptsächlich durch die Konzentrationszunahme der

gelösten Salze beim Trocknen der Schichten bedingt. Dabei gingen offensichtlich auch an Zinkoxyd allein ohne Bindemittel langsam Reaktionen vor sich, die zur Bildung von Silberoxyd und schließlich zu metallischem, sehr feinkörnigem Silber führten, das elektrolytischem Silberschlamm ähnlich war. In der Schicht enthaltenes Silberoxyd wurde durch den Entwickler reduziert, konnte aber durch vorhergehende Fixierung herausgelöst werden. Daher entstanden bei nachfolgender Entwicklung unverschleierte Bilder. Bei längerem Aufbewahren bildeten sich auch im Dunkeln Silberkeime, die im Fixierbad nicht mehr gelöst wurden und zur Verschleierung führten. Eine Stabilisierung der Emulsionen konnten wir also nur durch Stabilisierung der Silberionen erreichen.

e) Verwendung von Komplexbildnern als Stabilisatoren.

Schon früher hatten wir den Einfluß der Acidität der Emulsion auf die Haltbarkeit der Schichten untersucht, indem wir das p_H durch Zugabe von Ammoniak auf ca. 9, durch Zugabe verdünnter Salpetersäure auf 3 einstellten. Im sauren Gebiet konnten wir keine stabilisierende Wirkung feststellen, während die Emulsion mit Ammoniak verhältnismäßig klare Bilder lieferte. Es gelang jedoch nicht, dieses Ergebnis zu reproduzieren.

Auf der Suche nach beständigen Schichten setzten wir nun den Emulsionen Lösungen von Komplexsalzen des Silbers mit NH_3 , CN^- , SO_3^{--} und $S_2O_3^{--}$ zu. Diese stellten wir her, indem wir zur n/10 Silbernitratlösung solange eine n/1 Lösung des Komplexbildners zugaben, bis sich der anfangs entstehende Nieder-

schlag wieder gelöst hatte. Wir hofften damit sowohl die Beständigkeit der Silberionen gegen andere reduzierende Einflüsse erhöhen, als auch die Lichtempfindlichkeit der Schichten auf die katalytische Wirkung des Zinkoxyds beschränken zu können.

Mit dem Silber-Sulfit-Komplex erzielten wir die relativ besten Ergebnisse:

1. Die Schichten wurden viel haltbarer als ohne Sulfitzusatz:
Die Platten waren nach 1 Woche noch weiß.
2. Die Entwicklung konnte nun auch vor der Fixierung vorgenommen werden, ohne daß starke Grundschwärzung entstanden wäre.
3. Allerdings nahm die Lichtempfindlichkeit der Schichten stark ab. Während bei den Emulsionen ohne Sulfitzusatz 1 bis 3 Sekunden Belichtung mit der Philips Mischlichtlampe (s.S.11) genügten, ein entwickelbares, latentes Bild zu erhalten, mußten wir die stabilisierten Schichten 10 bis 30 Sek. belichten.
4. Durch diffuses Tageslicht wurden auch diese Schichten langsam rotbraun gefärbt, wenn sie nicht fixiert waren.
5. Der Grad der Stabilisierung und der Lichtempfindlichkeit hing in starkem Maße von der Menge des zugesetzten Natriumsulfits ab.
6. Die anderen Komplexbildner eigneten sich weniger zur Stabilisierung der Emulsionen:
Bei NH_3 -Zusatz erhielten wir recht unterschiedliche Ergebnisse, teils klare Bilder auch nach der Entwicklung, teils starken Schleier und geringe stabilisierende Wirkung, so daß sich die Schichten schon nach wenigen Tagen verfärbten.

Bei Zusatz von Kaliumcyanid wurde die Lichtempfindlichkeit sehr gering, ebenfalls abhängig von der Konzentration an Kaliumcyanid.

Bei Zugabe von Natriumthiosulfat konnten wir keine Lichtempfindlichkeit mehr feststellen.

Wir untersuchten nun die Lichtempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Sulfit-Konzentration. Dazu stellten wir 3 Emulsionen her, die sich durch den Gehalt an Natriumsulfit unterschieden. Mit jeder Emulsion begossen wir 5 Glasplatten, die nach dem Trocknen verschieden lange Belichtung erhielten, dann entwickelt und fixiert wurden.

Bei langsamem Zusammengießen der Lösungen von $n/10$ Silbernitrat und $n/1$ Natriumsulfit beobachteten wir den dichtesten Niederschlag dann, wenn das Molverhältnis von Silber zu Sulfit etwa $1 : 1,5$ betrug. Dieser löste sich wieder vollständig bei einem Molverhältnis $1 : 3$. Wir stellten daher Emulsionen mit den Molverhältnissen $1 : 3$, $1 : 5$ und $1 : 10$ her. Die Belichtungszeiten variierten wir von 2 Sekunden bis 15 Minuten. Die mit einer Papiermaske bedeckte Platte wurde mit der Philips Mischlichtlampe (S.11) im Abstand von 25 cm belichtet. Nach der Belichtung kamen die Platten 3 Minuten ins Entwicklerbad und dann ca. 15 Minuten ins Fixierbad. Anschließend wurden sie noch gewässert und an der Luft getrocknet.

Zur Entwicklung dieser und der folgenden Emulsionen verwendeten wir den Entwickler nach Eder (S.16) mit Natriumsulfit, Quecksilber-II-chlorid und Metol und als Fixierbad eine Lösung von Natriumthiosulfat und Natriumsulfit (S.13). Als Beispiel sei eine Serie der Emulsion Nr. 95 mit dem Verhältnis $\text{AgNO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_3 = 1 : 5$ abgebildet (Abb. 3, Anhang).

Die größte erzielbare Schwärzung war mit 3 Minuten Belichtungszeit schon erreicht. Bei den Emulsionen mit höherer Konzentration an Natriumsulfit verschob sich der Beginn der sichtbaren Schwärzung, wie auch die maximale Schwärzung, zu längeren Belichtungszeiten, umgekehrt mit geringerem Sulfitzusatz zu kürzeren.

Bei sehr lange belichteten Platten beobachteten wir oft eine dem Solarisationseffekt analoge Erscheinung: Die Schwärzung war nach der Entwicklung bei Belichtungszeiten etwa über 10 Minuten (abhängig von dem Verhältnis AgNO_3 zu Na_2SO_3 , von der Schichtdicke und dem Trocknungsgrad) geringer als bei kürzeren. Durch Stabilisierung der Emulsionen mit Sulfiten und Verwendung der Mischlichtlampe, deren Strahlung vor allem die Quecksilberlinien im Ultraviolett nur stark geschwächt enthielt, war es gelungen, die Haltbarkeit der Schichten von 1 Tag auf 1 bis 2 Wochen zu verlängern und die Bildung von Silberkeimen im Bindemittel zu vermindern. Wurden jedoch infolge geringer Empfindlichkeit der Emulsion lange Belichtungszeiten erforderlich, so fand die photolytische Silberkeimbildung nicht nur am Zinkoxyd, sondern auch im Bindemittel statt. Hält man z.B. die Platten der Abb. 3 gegen einen strahlenden Hintergrund, betrachtet sie also im durchfallenden Licht, so sieht man bei Belichtungszeiten unter 3 Minuten kein Bild (die Schwärzung auf den Zinkoxydkörnchen kann nicht gesehen werden), während bei Belichtung über 3 Minuten die Silberabscheidung in der Gelatine anfängt, sichtbar zu werden. Gleichzeitig ändert sich die Farbe des Bildes im Auflicht und geht von Grau ins Rotbraun über.

2) Versuche ohne Bindemittel.

a) Zinkoxyd-Papiere.

Um den Einfluß des Bindemittels genauer zu erforschen und, wenn möglich, auszuschalten, sahen wir von der Emulsionsherstellung vorerst ab und stellten Versuche mit Zinkoxydschichten an, die nur wenig Bindemittel enthielten bzw. völlig frei davon waren. Die Firma Lehmann, München, stellte uns aus Restbeständen Papier zur Verfügung, welches mit Zinkoxyd und Kaolin beschwert war. Wir benetzten Stücke von der Größe der verwendeten Glasplatten auf einer Seite mit Silbersalzlösung (AgNO_3 und $\text{Na}_3\text{Ag}(\text{SO}_3)_2$), ließen sie trocknen und belichteten dann mit der Mischlichtlampe. Ähnlich verfahren wir mit Zinkoxyd-Papier der Firma Kalle & Co., Wiesbaden, welches zu einem in Entwicklung befindlichen Reproduktionsverfahren ähnlich der Xerographie Verwendung findet. Dieses Papier trägt auf einer Seite eine verhältnismäßig dicke Schicht (einige Zehntel mm) von Zinkoxyd, welches durch ein Bindemittel, wie z.B. Siliconharz, verfestigt wird und mit einer sehr dünnen, wasserabstoßenden Schicht überzogen ist. Diese mußten wir vor der Benetzung mit wäßriger Silbersalzlösung durch Lösen in Petroläther oder Alkohol entfernen, damit Silberionen an Zinkoxyd adsorbiert werden konnten. Die mechanische Festigkeit ging dabei verloren, und Zinkoxyd bröckelte leicht ab. Bei beiden Papieren ließ sich jedoch nicht vermeiden, daß Silbersalzlösung von der Papierunterlage aufgesaugt wurde, was durch die reduzierende Wirkung der Zellulose zu braunen Flecken von reduziertem Silber schon während des Trocknens führte.

Abb. 4 (Anhang) zeigt einen Versuch mit Zinkoxyd-Kaolin-beschwertem Papier der Firma Lehmann, welches mit einer $\text{Na}_3\text{Ag}(\text{SO}_3)_2$ -Lö-

sung benetzt war. Beide Papiere wurden nach dem Trocknen je 1 Minute belichtet, 4a unmittelbar danach 1 Minute entwickelt, dann fixiert und gewässert. 4b war erst fixiert, dann entwickelt worden, bis nach 7 Minuten die belichteten Stellen deutlich gefärbt waren. Die Färbung ist bei 4a grau, bei 4b blaugrau. Deutlich sind die im Entwickler verstärkten Flecken an nicht belichteten Stellen zu sehen.

Abb. 5 (Anhang) bringt ein Beispiel für die Versuche mit Papier der Fa. Kalle. Die Zinkoxyd-Schicht war hier mit $n/10 \text{ AgNO}_3$ -Lösung benetzt und nach dem Trocknen durch 10 Minuten langes Belichten auskopiert worden. Dann wurde 5 Minuten fixiert und gewässert. Im Fixierbad nahm die durch Belichtung erzielte Schwärzung wieder etwas ab. Schwächere, graublaue Färbungen von reduziertem Silber, welche durch Wechselwirkung mit der Zellulose der Papierunterlage entstanden, sind hauptsächlich am Rande zu erkennen.

Ein Versuch mit Thalliumnitrat zeigte erst nach halbstündiger Belichtung die ersten Spuren einer Braunfärbung. Entwicklung dieser Belichtungskeime war nicht möglich. Offensichtlich werden Thalliumionen durch belichtetes Zinkoxyd nicht reduziert.

b) Zinkoxyd auf Propiofanschichten.

Ein wichtiges Ergebnis erzielten wir mit Zinkoxydschichten, die auf folgende Art hergestellt wurden: Wir bestrichen Glasplatten mit einer Suspension von Propiofan (Anmerkung ⁺), verdünnt

⁺) Anm.: Propiofan ist ein Halbpolymerisat von Polyvinylpropionat das beim Trocknen nachpolymerisiert und dabei noch schwach klebrig bleibt; es kann von der Fa. Badische Anilin- und Soda-Fabrik bezogen werden, welche uns freundlicherweise eine Probe zur Verfügung stellte.

mit etwa der dreifachen Menge Wasser, ließen sie trocknen und bestäubten dann mit Hilfe eines Haarpinsels die Oberfläche mit Zinkoxyd. Die so präparierte Zinkoxydschicht benetzten wir in der Dunkelkammer bei Rotlicht mit 0,5 n Silbernitratlösung und ließen sie wieder trocknen. Am nächsten Tage belichteten wir die mit einer Maske bedeckten Platten so lange, bis an den belichteten Teilen deutlich Schwärzung zu sehen war. Hierzu waren etwa 15 Minuten Belichtungszeit erforderlich. Dann wurde kurz fixiert und mit Wasser abgespült.

Wir hatten zur Bestäubung verschiedene Sorten von Zinkoxyd verwendet und zwar eine Probe mit 1 Mol% Ga_2O_3 , eine mit 1 Mol% Li_2O dotiert und eine undotiert, p.a. Merck. Die Unterschiede in der elektronischen Konfiguration wirkten hier in gleichem Sinne wie bei der eingangs besprochenen Arbeit über die gleiche Reaktion in wäßriger Suspension: die mit Gallium dotierte Schicht wurde mehr, die mit Lithium dotierte weniger geschwärzt als die undotierte. Dieser Versuch wurde dreimal in gleicher Weise wiederholt unter Verwendung verschieden stark konzentrierter Silbernitratlösungen und zwar 0,5n; 0,2n; 0,1n. Die Ergebnisse waren ähnlich, jedoch die erzielte Schwärzung mit abnehmender Silberionenkonzentration schwächer. Abb. 6 (Anhang) zeigt das Ergebnis des oben beschriebenen Versuches mit 0,5n Lösung, das ZnO von 6a war mit Li_2O dotiert, von 6b mit Ga_2O_3 und von 6c nicht dotiert.

Die Entwicklung von Silberkeimen in diesen bindemittelfreien Schichten gelang auch mit physikalischem Entwickler nicht. Ließen wir nämlich den Entwickler auf die unfixierte Schicht

einwirken, so wurde alles Silbernitrat, auch an unbelichteten Stellen, reduziert. Fixierten wir dagegen die einige Sekunden belichteten Platten vorher, so blieben sie im Entwickler vollständig weiß. Offenbar waren die Entwicklungskeime im Fixierbad gelöst worden.

Diese Experimente, hauptsächlich die mit bestäubten Propiofan-schichten, bewiesen, daß bindemittelfreie Schichten uns aus zwei Gründen dem Ziel, der Entwicklung photographisch verwendbarer Schichten, nicht näher bringen konnten: erstens konnte keine genügende mechanische Festigkeit erzielt werden und zweitens gelang keine Verstärkung des latenten Bildes durch Behandlung der Platten nach der Belichtung. Der Grund hierfür ist das Fehlen eines quellfähigen Gels als Bindemittel. Auch wenn dies auf anderem als dem versuchten Wege möglich wäre, (z.B. mit Metалldämpfen etc.) bliebe doch die hohe Empfindlichkeit der ungeschützten Zinkoxyd-Silbersalz-Schichten gegen äußere Einwirkungen (Atmosphäre, Staub, Berührung) ein großer Mangel. Obiger Feststellung scheint der zu Abb. 4 beschriebene Versuch mit Papier, welches mit Zinkoxyd und Kaolin beschwert war, zu widersprechen, da bei diesem Verstärkung der Bilder durch Entwicklung möglich war. Zur Verfestigung der Füllstoffe in Papier wird aber meist Leim verwendet, der wie Gelatine ein Eiweißprodukt darstellt und, wenn auch in geringerem Maße, die Fähigkeit besitzt, in Wasser zu quellen.

3) Zinkoxyd-Brei.

Nach den im vorigen Abschnitt beschriebenen Ergebnissen war zur Herstellung entwicklungsfähiger Schichten die Verwendung eines quellfähigen Bindemittels nicht zu umgehen. Um jedoch die unerwünschten Nebenreaktionen, die im Dunkeln langsam, bei Belichtung schneller zur Reduktion von Silberionen im Bindemittel führten, zurückzudrängen, stellten wir Emulsionen her, die viel Zinkoxyd und relativ wenig Gelatine enthielten. Dadurch sollte die Silberkeimbildung an Zinkoxyd den Vorrang bekommen und die vermutete Aktivierung der Gelatine durch Absorption im Ultraviolett zu vernachlässigen sein.

Die Mischung von 2g Gelatine, in 20 ccm Wasser gelöst, 20 ccm $n/10 \text{ Na}_3\text{Ag}(\text{SO}_3)_2$ und 20 g Zinkoxyd "aktiv" ergab einen dicken Brei, der sich nicht vergießen ließ, sondern mit einem Glasstab auf die Platten gestrichen werden mußte. Beim Verrühren bildete sich Schaum; daher verblieben viele kleine Luftbläschen auf den Schichten. Das Gewichtsverhältnis von Gelatine zu Zinkoxyd betrug nicht mehr 1 : 1, wie bei früheren Ansätzen, sondern 1 : 10. Das Ergebnis zeigt Abb. 7a (Anhang).

Diese Platte wurde durch ein aufgelegtes Schmalfilmnegativ 2 Minuten belichtet, während die weißen Teile mit dickem Papier abgedeckt waren, dann 40 Minuten in einem Entwicklerbad belassen, das schon längere Zeit in Gebrauch war und deshalb sehr langsam wirkte, fixiert und gewässert.

Zum folgenden Ansatz nahmen wir Gelatine und Zinkoxyd im Verhältnis 1 : 5 und verrieben das Zinkoxyd "aktiv" vorher mit der gleichen Menge Wasser, um möglichst homogene Verteilung

zu erreichen. Diese Emulsion war luftfrei und konnte gut vergossen werden. Abb. 7b (Anhang) zeigt eine Platte, die mit dieser Emulsion begossen und später in ähnlicher Weise belichtet, entwickelt und fixiert wurde wie 7a.

Dieses Rezept wurde auch mit Polyvinylalkohol als Bindemittel erprobt; Abb. 7c (Anhang). Die Mengenverhältnisse waren die gleichen wie bei dem eben beschriebenen Versuch. Zur Gelierung wurden die leicht getrockneten Platten 1 Minute in 3%ige Boraxlösung getaucht. Dabei löste sich jedoch ein Teil des Silbers aus den Schichten, weshalb die Bilder weniger kräftig ausfielen.

Die auftretende braune Färbung deutet auf sehr feinkörnige Silberabscheidung hin und läßt Keimbildung im Bindemittel vermuten. Eine Unterscheidung zwischen Silberkeimen an Zinkoxyd und solchen im Gel ist bei diesen Schichten jedoch nicht möglich. Weiter untersuchten wir die Verwendungsmöglichkeit höherer Konzentrationen an Silbersalz ($n/2 \text{ Na}_3\text{Ag}(\text{SO}_3)_2$). Die Lichtempfindlichkeit der Platten schien größer zu sein, doch schieden sich beim Trocknen auf den Gelatineschichten weiße Kristalle von Natriumdisulfitoargentat ab, die sich im Licht ebenfalls dunkel färbten und in der wäßrigen Entwicklerlösung auflösten.

Zinkoxyd "aktiv", das nach Angaben der Herstellerfirma ein auf dem Fällungswege gewonnenes, 96 prozentiges Zinkoxyd hochdisperser Verteilung ist, ließ sich durch Verreiben in der Schale oder kurzes Mahlen in der Kugelmühle mit Wasser fein suspendieren. Verwendeten wir jedoch geglähtes Zinkoxyd, wie bei den Versuchen mit dotierten Präparaten (vgl.S. 38 ff.), so

mußte dieses vor dem Zusatz zur Emulsion mehrere Stunden - meist erfolgte dies über Nacht - in der Kugelmühle mit Wasser vermahlen werden, um feine Verteilung zu erreichen. Die Größe der gesinterten Teilchen verringerte sich dabei von 150 - 250 μ auf 15 - 50 μ , wie durch mikroskopische Messung festgestellt wurde. Andernfalls verursachten die größeren Konglomerate Erhöhungen auf den Schichten und ungleichmäßige Verteilung des Katalysators. Beim Mahlen von lufttrockenem Zinkoxydpulver färbte sich das Produkt nach etwa 24 Stunden leicht gelb - wie auch bei sehr langem Mahlen unter Wasser - und bildete einen klebenden Belag an der Wand der Achatschale. Die beabsichtigte feine Verteilung des Pulvers wurde dabei nicht erzielt.

Der Versuch, Zinkoxyd gleich mit der wäßrigen Lösung von Natriumdisulfitoargentat in der Kugelmühle zu vermahlen, schlug fehl. Trotz Lichtausschluß war die Suspension nach 15-stündigem Mahlen infolge Silberausscheidung graublau gefärbt. Bei Luftzutritt wurde sie im Dunkeln, an der Oberfläche beginnend, langsam wieder weiß. Die Wiederauflösung des abgeschiedenen, fein verteilten Silbers kann auf das Zusammenwirken von oxydierend wirkendem Luftsauerstoff und komplexbildender Sulfitlösung zurückzuführen sein.

4) Schlußfolgerungen.

Wir hatten damit ein Verfahren zur Herstellung lichtempfindlicher Gelatineschichten auf der Grundlage der Reaktion von angeregtem Zinkoxyd mit Silberionen entwickelt. Durch geeignete Wahl der Emulsionszusammensetzung und des Herstellungsverfahrens war es uns gelungen, Nebenreaktionen gegenüber der Reaktion an Zinkoxyd in den Hintergrund treten zu lassen. Dies bewiesen einige der folgenden Versuche, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden. Zusatz von Natriumsulfit zur Silbersalzlösung machte die Schichten für einen Zeitraum haltbar, der zur Trocknung und weiteren Behandlung der Platten ausreichte. Allerdings gelang auch damit nicht eine vollständige Stabilisierung für längere Zeit: nach 1 bis 2 Monaten waren die Platten infolge Silberabscheidung braun gefärbt und unbrauchbar.

Im folgenden fassen wir das nach unseren Beobachtungen beste Verfahren zur Herstellung der Emulsionen zusammen:

2g Gelatine werden in der 10-fachen Menge Wasser gequollen und durch Erwärmen auf ca. 70°C gelöst. 10 g Zinkoxyd werden mit möglichst wenig Wasser (20 - 40 ccm) in der Kugelmühle zu einem feinen Brei verrieben, wofür bei Verwendung von Zinkoxyd "aktiv" 1 bis 2 Stunden genügen, bei stark geglühten und gesinterten Zinkoxydproben jedoch 12 bis 24 Stunden nötig sind. Die Menge des Wassers ist ebenfalls von der Art des Zinkoxyds abhängig: frisch geglühtes Zinkoxyd und solches mit besonders großer Oberfläche, wie Zinkoxyd "aktiv", adsorbiert verhältnismäßig viel Wasser an der Oberfläche; daher muß bei diesen Proben entsprechend mehr Wasser zugesetzt werden. Zu der dicken Suspension

von Zinkoxyd in Wasser wird eine Mischung von 20 ccm n/10 Silbernitratlösung und 10 ccm n/1 Natriumsulfitlösung gerührt, wobei sich keine Klümpchen bilden dürfen, und diese Suspension dann in die warme Gelatinelösung eingerührt.

Die Aufgabe, lichtempfindliche Schichten mit Zinkoxyd und Silbersalz herzustellen, war damit gelöst, wenn auch die geringe Haltbarkeit und Lichtempfindlichkeit große Nachteile gegenüber den Silberhalogenidemulsionen bedeutete.

Es schloß sich noch eine Reihe weiterer Experimente an, von denen ein Teil im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

C. Weitere Experimente mit Gelatineemulsionen.

1. Mit dotiertem Zinkoxyd.

Die Versuche mit Schichten von dotiertem Zinkoxyd auf Propiofanunterlage (S. 31 ff.) hatten gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Reduktion von Silberionen an belichtetem ZnO je nach Dotierung verschieden ist. Wir stellten auch Gelatineemulsionen mit verschiedenen dotierten Zinkoxydpräparaten her. Dabei wurden die Silberionen sowohl mit Natriumsulfit stabilisiert, als auch frei in Form von Silbernitratlösung zugegeben. Abb. 8 (Anhang) zeigt Schichten von Emulsionen mit Silbernitratzusatz, das Zinkoxyd ist wieder mit 1% Galliumoxyd bzw. Lithiumoxyd dotiert. Alle Platten wurden auskopiert, d.h. durch 15 Minuten lange Belichtung mit der Mischlichtlampe geschwärzt und ohne zu entwickeln fixiert. Die Ergebnisse entsprechen völlig denen, welche mit bindemittelfreien Schichten erzielt wurden (vgl. Abb.6). Besonders deutlich ist hier der Schwärzungsunterschied

zwischen der Emulsionsschicht, die mit Lithiumoxyd dotiertes Zinkoxyd enthält (Abb. 8c) und den beiden anderen, deren Schwärzungsgrad sich nur wenig unterscheidet. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Schichtdicke, sowie Menge und Verteilung von Zinkoxyd auf die Empfindlichkeit großen Einfluß ausüben. Diese Faktoren konnten beim Gießen der Schichten von Hand nur annähernd gleich gemacht werden. Somit kann sich dem Dotierungseffekt der Einfluß dieser Unterschiede auf die Empfindlichkeit der Schichten überlagern. Dies gilt auch für die Platten der Abb. 9 (Anhang), welche nur kürzere Zeit belichtet und dann entwickelt wurden. Die Entwicklung gelang zufriedenstellend nur mit stabilisierten Emulsionen, was zur Folge hatte, daß wir wegen der geringeren Empfindlichkeit dieser Emulsionen die Belichtungszeit nicht beliebig verkürzen konnten. Die Platten wurden 60 Sekunden mit der Mischlichtlampe belichtet, 3 Minuten entwickelt, dann fixiert und gewässert. Abb. 9a zeigt eine Platte mit Gallium-dotiertem Zinkoxyd, Abb. 9b mit undotiertem und Abb. 9c mit Lithium-dotiertem. Die Abnahme des Schwärzungsgrades erfolgt in der gleichen Reihenfolge und relativen Stärke wie bei den Abb. 6 und 8. Dieser Ansatz wurde des öfteren wiederholt; wir erhielten immer Abnahme der Schwärzung in der gleichen Reihenfolge. Nach diesen Ergebnissen erschien es vorteilhaft, zu den weiteren Experimenten dotiertes Zinkoxyd mit 1% Gallium zu verwenden. Die Steigerung der Empfindlichkeit durch Dotierung ist jedoch nur gering. Außerdem gelang es uns nicht, wie auf S. 35 f. erwähnt, durch Glühen gesintertes Zinkoxyd in so

feine Verteilung zu bringen, wie sie beim Zinkoxyd "aktiv" mit einer Korngröße von etwa 1μ gegeben war. Dieses konnte leicht mit Wasser zu einem einheitlichen Brei verrieben werden und war katalytisch nur um ein Geringes weniger wirksam als mit Galliumoxyd dotiertes Zinkoxyd. Daher fand bei den späteren Versuchen durchwegs Zinkoxyd "aktiv" Verwendung.

2. Emulsionen mit Zinkoxyd "transparent" bzw. Magnesiumoxyd.

Nach dem Verfahren, welches auf Seite 37 beschrieben ist, stellten wir auch Emulsionen mit Zinkoxyd "transparent" her. Dieses ist, wie wir später auf Anfrage von der Herstellerfirma erfuhren, kein Oxyd des Zinks, sondern sehr hochdisperses, basisches Zinkkarbonat. Damit wurde die sehr geringe Lichtabsorption im nahen Ultraviolett erklärt (Abb. 10 Kurve I) im Gegensatz zur Absorption von Zinkoxyd "aktiv" (Kurve II), ferner das sehr schwache Auftreten der Linien des Zinkoxyds im Röntgenbeugungsbild (Abb. 10a, Anhang) und das Fehlen der katalytischen Reduktionswirkung des Zinkoxyds in den Schichten mit Zinkoxyd "transparent". (Abb. 11a, Anhang). Das Auftreten sehr schwacher Linien des Zinkoxyds auf der Röntgenaufnahme, die sehr geringe Absorption im nahen Ultraviolett und die sehr geringe Schwärzung der Schichten bei Belichtung lassen vermuten, daß Zinkoxyd "transparent" einen äußerst geringen Anteil an Zinkoxyd enthält.

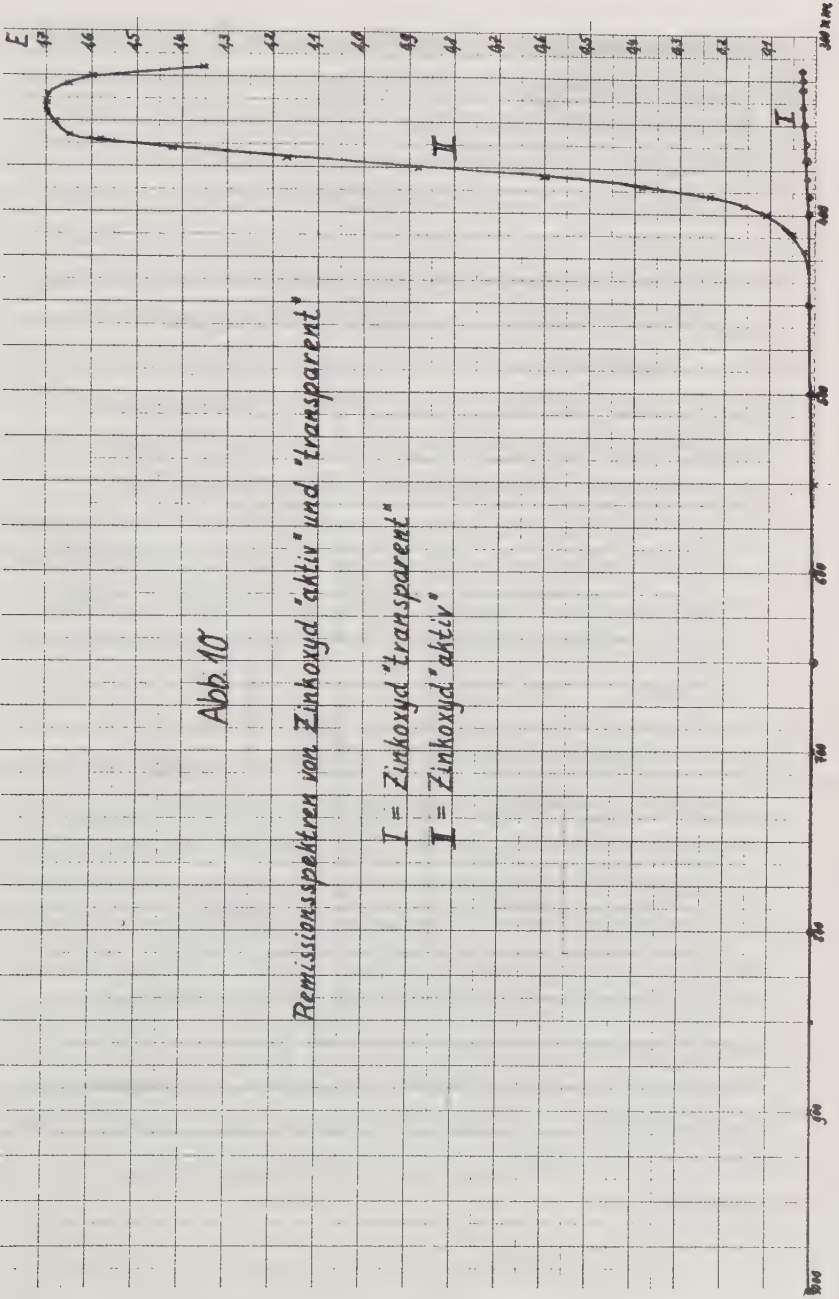
Einige Beobachtungen an diesen Emulsionen, wenn auch z.T. negative, sind von Bedeutung und seien hier vermerkt: Zinkoxyd "transparent" ließ sich in Wasser sehr gut suspendieren; daher ergaben sich Emulsionen mit nahezu idealen Gießeigenschaften

Abb 10

Remissionsspektren von Zinkoxyd "aktiv" und "transparent"

I = Zinkoxyd "transparent"

II = Zinkoxyd "aktiv"



und die Platten erschienen wegen der außerordentlichen Kleinheit der Kriställchen mit bloßem Auge kornlos. Die Schichten waren jedoch sehr wenig lichtempfindlich im Vergleich mit Emulsionen, die Zinkoxyd "aktiv" enthielten. Die bei der Entwicklung entstehenden Bilder waren sehr schwach und unscharf. Bei Verwendung von Magnesiumoxyd anstelle von Zinkoxyd konnte bei kurzer Belichtung (bis 60 Sekunden) kein Bild entwickelt werden. (Abb. 11b). Hier tritt jedoch die Korngröße wieder störend hervor.

Diese Versuche zeigten, daß an Zinkoxyd "transparent", wie auch an Magnesiumoxyd keine Reduktion von Silberionen stattfand. Die Bildung einer geringen Zahl von Keimen, die trotzdem bei Belichtung entstanden, kann sowohl durch einen geringen Gehalt an Zinkoxyd im Zinkoxyd "transparent", als auch durch die Absorption der Gelatine im Ultraviolett erklärt werden, da in jedem Fall durch genügend lange Belichtung entwickelbare Keime erzeugt werden können.

3. Zur Haltbarkeit des latenten Bildes.

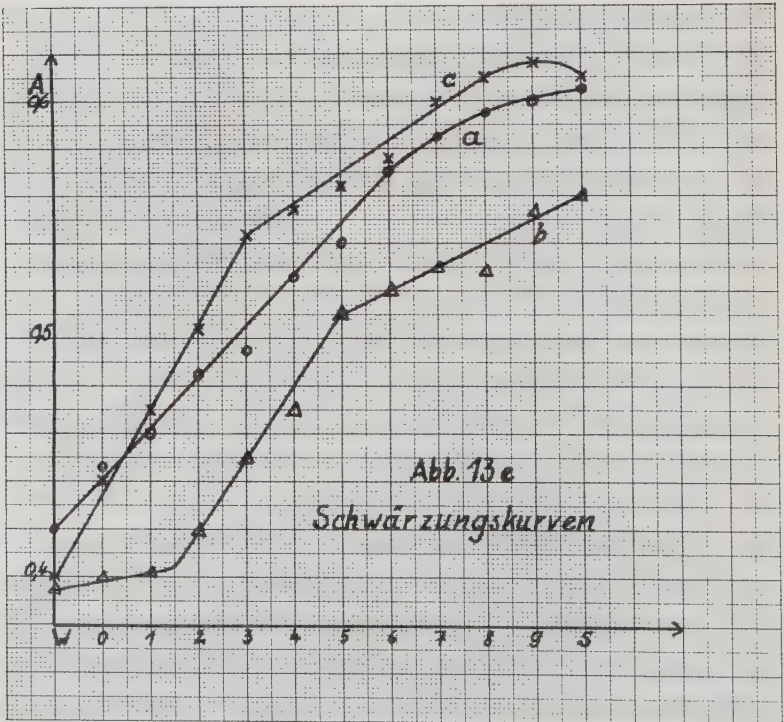
Da wir die Platten im allgemeinen unmittelbar nach der Belichtung entwickelten, tauchte die Frage auf, ob das latente Bild, über dessen Natur keine sicheren Aussagen möglich waren, aus beständigen Keimen bestand oder im Dunkeln durch Folgereaktionen wieder abgebaut wurde. Zur Beantwortung dieser Frage belichteten wir zwei Schichten der gleichen Emulsion gleich lang und entwickelten die eine Platte unmittelbar darauf, die zweite erst 24 Stunden später. Das Ergebnis war: gleiche Stärke der entwickelten Schwärzungen (s. Abb. 12, Anhang). Damit war die Ausbildung eines beständigen latenten Bildes nachgewiesen.

4. Die Schwärzungskurven.

Wir stellten auf Seite 28 f. schon fest, daß die Schwärzung mit der Belichtungszeit bei konstanter Intensität zunimmt. Bei sehr langer Belichtung kann eine Art Solarisationseffekt auftreten. Zur Aufnahme einer Schwärzungskurve war es nicht möglich, eines der üblichen Photometriergeräte zu verwenden, da diese im allgemeinen die Schwärzung durch die Extinktion eines Lichtstrahles messen, der die Filmschicht durchdringt. Wegen der Beimischung des lichtundurchlässigen Zinkoxyds zur Emulsion konnte die Schwärzungskurve nur im reflektierten Licht aufgenommen werden. Um abgestufte Belichtungsstärken zu erhalten, kopierten wir einen auf photographischem Wege hergestellten "Graukeil" mit 12 Schwärzungsstufen. Die Belichtung erfolgte mit einer gebräuchlichen 100 W Glühlampe durch den Graukeil, der unmittelbar auf die Schichtseite gelegt wurde. Die übrigen Teile der Platte wurden mit schwarzem Papier abgedeckt (Abb. 13a,b,c,d; im Anhang). Die Belichtungszeit betrug bei den in Abb. 13a, b und c gezeigten Beispielen je 1 Minute. Die Platten der Abb. 13a und c unterscheiden sich dadurch von der Abb. 13b, daß sie unmittelbar nach der Belichtung 3 Minuten entwickelt, dann fixiert und gewässert wurden, während die dritte (b) nach der Belichtung erst 15 Minuten ins Fixierbad gelegt und dann 20 Minuten entwickelt wurde. Abb. 13d zeigt den verwendeten Graukeil.

Die Messung der Schwärzungsstufen erfolgte mit Hilfe eines Zeiss Spektralphotometers M 4 Q. In den Probenhalter, der zur Messung der Remissionsspektren gepreßter Pulveroberflächen dient (vgl. 31), wurden die Platten eingespannt. Eine schwarze Papiermaske gab nur das zu messende kleine Rechteck frei. Dessen Schwärzungs-

grad war somit allein für die Stärke des reflektierten Lichtstrahles bestimmend. Trotzdem schwankten die Meßwerte und konnten nur annähernd reproduziert werden. Die gewonnenen Meßpunkte (Abb. 13e) geben daher nur näherungsweise Aufschluß über den Verlauf der Schwärzungskurven und deren Gradation. Berücksichtigt man die zahlreichen, verschieden wirkenden Einflüsse bei manueller Herstellung der Platten, deren Trocknung und Entwicklung, - wie z.B. Mischungstemperatur, kleine Konzentrationsänderungen, schwankende Schichtdicke, verschiedene Trocknungsge-



schwindigkeit, Entwicklerstärke und Entwicklungsdauer - so kann man keine exakt reproduzierbaren Schwärzungskurven erwarten. Trotzdem lassen sich am Verlauf der Schwärzungskurven einige bemerkenswerte Punkte feststellen:

Kurve a, zu Abb. 13a gehörend, beginnt schon bei merklicher Schwärzung ($E = 0,42$) und steigt sofort an. Tatsächlich erhielt die Schicht bei der Entwicklung (vor der Fixierung) eine mäßige Grundschrärzung, die sich über die ganze Platte erstreckt. Der Anstieg der Kurve bleibt konstant, bis sie beginnt, in der Nähe der maximalen Schwärzung - bei Stufe 7 - zu flacherem Verlauf umzubiegen.

Anders dagegen Kurve b, welche durch Messung der in Abb. 13b abgebildeten Kopie des Graukeils gewonnen wurde. Sie zeigt einen flachen Fuß über 2 Belichtungsstufen, worauf ein besonders steiler Anstieg folgt, der ab Stufe 5 flacher wird, ohne aber bei Stufe 10 bzw. S in die Nähe der Sättigung zu gelangen.

Letzteres hängt vermutlich mit der Entwicklungsdauer und der Tatsache zusammen, daß hier die Entwicklung nach der Fixierung erfolgte. Durch diese Faktoren wurde auch der flache Anfang der Kurve bei geringen Belichtungsstärken (W, 0 und 1) beeinflusst, während die Steilheit von der Emulsionszusammensetzung, der Stärke des Entwicklers, der Wellenlänge des Lichtes und vor allem von der Schichtdicke bestimmt wird. So läßt sich auch der Knick in Kurve b und c erklären, denn je dicker die Schicht ausgefallen ist, desto empfindlicher ist die Platte bei Belichtung, umso steiler steigt die Schwärzungskurve an.

Bei noch längerer Einwirkung des Entwicklers wäre Kurve b wahrscheinlich ähnlich Kurve c verlaufen, welche aus der in Abb. 13c

gezeigten Platte gewonnen wurde. Diese erfuhr genau die gleiche Behandlung wie die der Abb. 13a, stammte jedoch aus einem neuen Emulsionsansatz. Die Kurve zeigt zwar keinen Schwellenwert bei geringer Belichtungsintensität, sondern steigt vom gleichen Wert 0,4 ausgehend sofort stark an; dann folgt jedoch ebenfalls nach 3 Stufen der Übergang zu langsamerem Anstieg der Schwärzung. Schließlich wird sie bei starker Belichtung (Stufe 8) noch flacher erreicht bei 9 maximale Schwärzung und geht bei 5 wieder etwas zurück. Dieser Verlauf entspricht ganz dem Auftreten eines Solarisationseffektes, welcher schon früher (Seite 28) bei ähnlichen Versuchen beobachtet wurde. Kurve c wurde an beiden Stufenbalken der Kopie des Graukeils mit ganz ähnlichem Verlauf aufgenommen. Damit ist der Knick im mittleren Teil der Kurve, sowie Maximum und Rückgang der Schwärzung bei größter Belichtungsstärke bewiesen.

5. Die Wirksamkeit von Röntgenstrahlen.

Um die Empfindlichkeit gegen Röntgenstrahlen zu prüfen, bestrahlten wir eine unserer Platten dicht vor der Austrittsöffnung einer Röhre mit Fe-Antikathode. Die halbmondförmig bestrahlten Stellen waren an der grünen Fluoreszenzstrahlung zu erkennen. Die Belichtungszeit betrug 1 bzw. 5 Sekunden. Nach Entwicklung der Platte erschien jedoch nur eine halbmondförmige Schwärzung an der 5 Sekunden bestrahlten Stelle, während an der anderen keine Wirkung zu beobachten war. Demnach ist die Wirkung von Röntgenstrahlen der Wellenlänge $1,963 \text{ \AA}$ nicht wesentlich größer, als die ultravioletter Strahlung (Abb. 14, Anhang).

6. Sensibilisierung und spektrale Empfindlichkeit.

Die folgenden Versuche wurden angeregt durch eine Veröffentlichung von A. Terenin (32), nach welcher gewisse Farbstoffe, an Zinkoxyd adsorbiert, die Photoleitfähigkeit des Trägers auf den Teil des sichtbaren Spektralgebiets ausdehnen, in welchem sich Absorptionsbanden des Farbstoffes befinden. Durch die Adsorption an Zinkoxyd werde, ähnlich wie bei Adsorption an AgBr, eine leichte Rotverschiebung um 5 bis 10 nm der Absorptionsbande gegenüber der reinen Farbstofflösung bewirkt. In der Veröffentlichung werden folgende Farbstoffe angeführt: Eosin, Erythrosin, Phloxin, Rhodamin B, Pinacyanol, verschiedene Carbocyanine, Phthalocyanin mit Metallen, Chlorophyll und Derivate; schwächer in der Wirkung erwiesen sich auf Zinkoxyd: Phenosafranin, Pinacryptogelb, Methylenblau und Malachitgrün.

Wir gingen nun von der Überlegung aus, daß diese oder ähnliche Farbstoffe, welche im Gebiet der Absorptionsbande Zinkoxyd photoleitend machen, auch die Reduktion von Silberionen an Zinkoxyd sensibilisieren sollten. Um dies experimentell zu verwirklichen, badeten wir jeweils 20g Zinkoxyd aktiv, den Angaben Terenins folgend, in 200 ccm 10^{-3} bis 10^{-5} molaren Lösungen verschiedener Farbstoffe in einem geeigneten Lösungsmittel (Wasser, Aceton, Methanol), rührten 45 bis 60 Minuten kräftig, filtrierten ab und ließen das Lösungsmittel verdampfen. Das angefärbte Zinkoxyd wurde dann mit wenig Wasser in der Kugelmühle suspendiert und der Emulsion zugesetzt. Die Farbstoffe zeigten sehr unterschiedliche Affinität zu Zinkoxyd, einige wurden der Lösung schnell entrissen, andere nur wenig oder nicht adsorbiert.

Zur Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit der Emulsionen benutzten wir ein Verlaufbandfilter der Fa. Schott u. Gen. von 6 cm Länge. Diese Verlauffilter sind Interferenzfilter, mit verlaufendem Farbglass verkitet. So erhält man im durchfallenden Licht auf 6 cm Länge verteilt ein Spektrum vom äußersten Rot bis zum Violett mit nahezu 40% Lichtausbeute. Abb. 15a (Anhang) zeigt eine nicht sensibilisierte Schicht, durch das Verlaufbandfilter zweimal, verschiedene Zeiten lang (1 bzw. 5 Minuten), belichtet und nachher entwickelt. Die Belichtungszeit von 1 Minute erwies sich als günstiger, da bei dieser eine Schwärzung nur am violetten Ende des Filters - zur Kennzeichnung wurde hier ein kleines Dreieck ausgespart -, wo die Absorptionsbande des Zinkoxyds beginnt, erzeugt wurde.

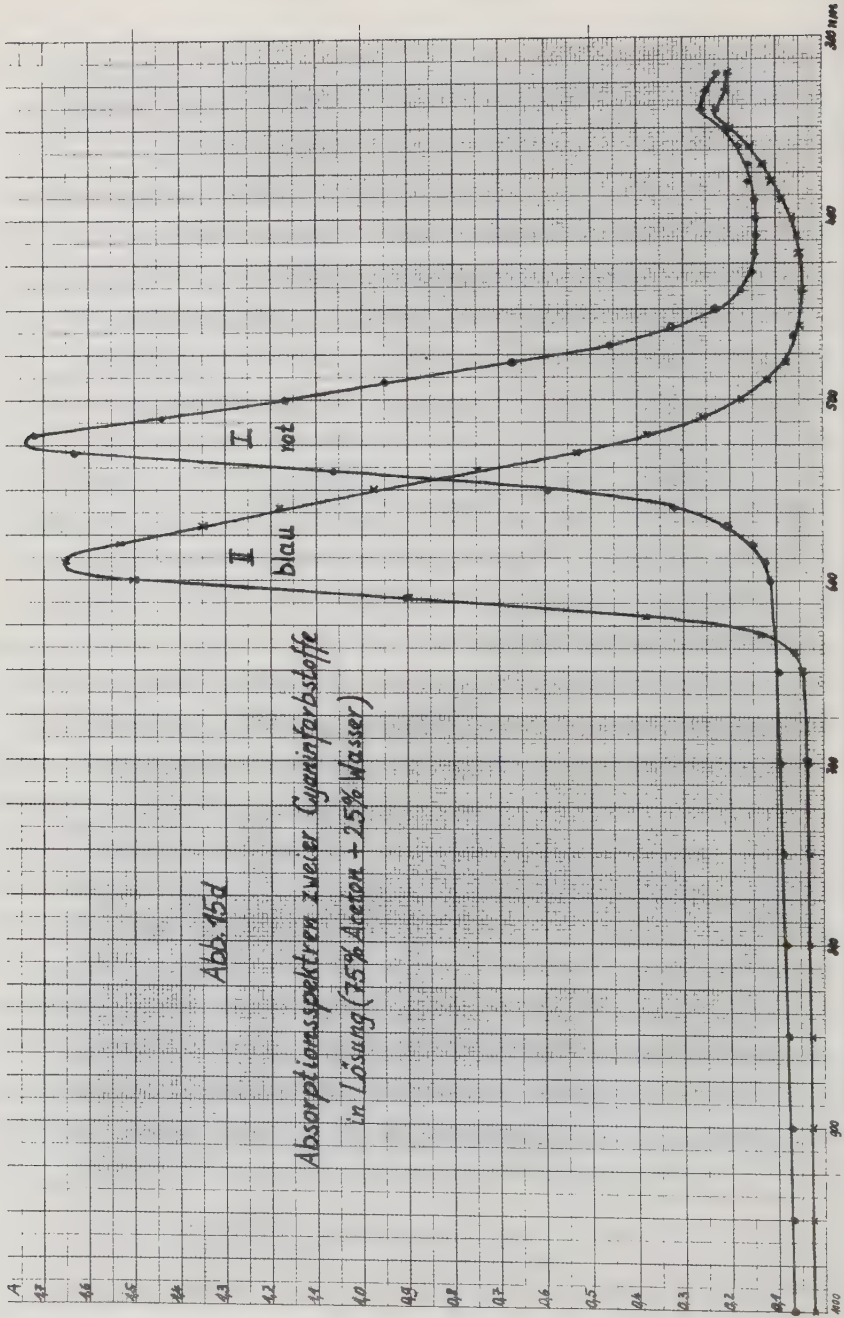
Bei den folgenden Versuchen wurde parallel zum Filter gleichzeitig eine Skala kopiert, welche die durchgelassenen Wellenlängen in Abhängigkeit vom Ort angibt.

Für die Versuche, Zinkoxyd zu sensibilisieren, standen etwa 20 gebräuchliche Sensibilisatoren und einige weitere Farbstoffe zur Verfügung, jedoch nur bei zweien aus der Gruppe der Cyaninfarbstoffe wurde Sensibilisierung der Schichten beobachtet. Die meisten waren wegen bestimmter, spezifischer Eigenschaften nicht anwendbar: Eosin, Phloxin, Methylenblau und ein roter Cyaninfarbstoff lösten sich in der Emulsion vom Zinkoxyd und färbten die Lösung, während das Zinkoxyd weiß erschien; ein blauer, nicht ionisierter Farbstoff aus der Gruppe der Merocyanine und einige weitere Cyaninfarbstoffe wirkten auf Silberionen reduzierend, Fuchsin hingegen war wegen der Entfärbung bei Gegenwart von Sulfitionen nicht anzuwenden. Andere Farbstoffe, wie

Cellitonblau extra, ein gelber Sensibilisator der Farbwerke Höchst unbekannter Zusammensetzung und einige weitere zeigten trotz günstiger Voraussetzungen keine Wirkung.

Wir können leider die Strukturformeln der beiden wirksamen Sensibilisatoren nicht aufführen, da diese von den Herstellern im Interesse der Firma nicht bekannt gegeben werden. Der eine von beiden ist rot, in Wasser schwer löslich, in Aceton gut löslich. Er wurde aus einer Mischung von 75% Aceton und 25% Wasser an Zinkoxyd adsorbiert und war dann mit Wasser nicht mehr auswaschbar. Seine sensibilisierende Wirkung um 520 nm ist aus Abb. 15b (Anhang) ersichtlich. Die Schwärzung im grünen Spektralgebiet ist von der im Blauviolett durch einen helleren Streifen deutlich abgesetzt. Zur Herstellung der Emulsion wurde Zinkoxyd in 10^{-3} molarer Farbstofflösung angefärbt. Die Empfindlichkeit im Violett nahm dadurch sogar ab.

Der zweite Farbstoff hat blaue Farbe, ist in Wasser unlöslich, in Aceton und Methanol mäßig löslich. Er wurde an Zinkoxyd aus der Lösung in Aceton nur schwach adsorbiert, blieb aber in der Emulsion, da er in Wasser sehr schwer löslich ist, daran haften. Abb. 15c (Anhang) zeigt die Sensibilisierung der Emulsion um 600 nm, also im Gelb. Sie ist nicht so deutlich wie im ersten Fall, daher ist Beginn und Ende der Schwärzung durch Bleistiftstriche angemerkt. Der erste Strich befindet sich bei der Marke 514 nm, der zweite etwa bei 660 nm. Diese Emulsionen wiesen stets leichten Schleier auf, wie sich später herausstellte als Folge der schwach reduzierenden Wirkung des Farbstoffs. Daß die Sensibilisierung im Absorptionsbereich der Farbstoffe erfolgte, ist



durch Vergleich mit Abb. 15d ersichtlich, welche die Absorptionsbanden der beiden Cyaninfarbstoffe in Lösung zeigt. Die Bande des roten Farbstoffs (Abb. 15d, Kurve I) befindet sich im Gebiet um 520 nm, die des blauen (Kurve II) um 600 nm.

Auch mit Farbstoffen, welche mit Zinkoxyd Farblacke bilden, versuchten wir zu sensibilisieren: mit Indanthrenblau GCD, Pinachromblau und Eriochromschwarz T. Diese wurden aus wäßriger Lösung schnell und quantitativ unter Bildung innerer Komplexsalze an Zinkoxyd gebunden. Die Kopplung ist daher bei diesen besonders stark. Sie wirkten alle nicht sensibilisierend, schwächten sogar die Empfindlichkeit im Blau und Violett (Abb. 16a,b,c, Anhang).

Auch andere Wege zur Einbringung des Farbstoffs in die Emulsion, die auch in der photographischen Praxis Anwendung finden, wurden erprobt: Baden von unsensibilisierten, getrockneten Schichten in Farbstofflösung (in Methanol oder Aceton, dagegen nicht in wäßrigen Lösungen) oder Zugabe von Farbstofflösung zur Emulsion. Bei allen Versuchen zeigten aber nur die beiden oben erwähnten Cyaninfarbstoffe sensibilisierende Wirkung. In Abb. 17 (Anhang) sind zwei durch Baden in 10^{-4} molarer Farbstofflösung in Methanol sensibilisierte Platten dargestellt. Der blaue Farbstoff (Abb. 17a) machte die Schicht auch hier für einen ausgedehnteren Bereich um 600 nm, der rote (Abb. 17b) für das Gebiet um 520 nm empfindlich.

Ob diese Sensibilisierung von den an Zinkoxyd adsorbierten Farbstoffmolekülen durch Übertragung der absorbierten Lichtenergie auf den Halbleiter erzielt wurde, war damit jedoch nicht gesichert. Es waren ebenso gut andere Mechanismen vorstellbar, wie

etwa Salzbildung der Farbstoffmoleküle mit Silberionen oder Anlagerung an die vorliegenden Silbersalze, die den Effekt hervorrufen konnten.

Wenn dies zutraf, so sollte auch bei Abwesenheit von Zinkoxyd eine Schwärzung im Absorptionsbereich des Farbstoffs beobachtet werden können. Daher wurden, um diese Frage zu klären, Emulsionen mit Magnesiumoxyd anstelle von Zinkoxyd hergestellt, und zwar mit und ohne Farbstoffzusatz. Magnesiumoxyd katalysiert nach Seite 40 die Reduktion von Silberionen bei Belichtung nicht. Die Emulsionen ohne Farbstoffzusatz mußten mindestens 5 Minuten lang belichtet werden, sollten bei der nachfolgenden Entwicklung auch nur schwache Umrisse der belichteten Stellen erkennbar sein. Bei Zusatz von rotem Cyaninfarbstoff zur Emulsion waren dagegen schon nach 30 Sekunden Belichtungszeit und darauffolgender Entwicklung Bilder zu sehen mit deutlicher Sensibilisierung im grünen Bereich, wie am Beispiel der Abb. 18a (Anhang) zu erkennen ist.

Damit war experimentell gezeigt worden, daß der Farbstoff auch ohne die Bindung an Zinkoxyd Empfindlichkeit in seinem Absorptionsbereich hervorrief. Dieser Effekt war ebenso stark ausgeprägt wie bei Emulsionen mit Zinkoxyd. Weitere Versuche mit Emulsionen ohne jeden Feststoffzusatz, also nur aus Gelatine, Silbersalzlösung und Farbstofflösung hergestellt, bestärkten uns in der Ansicht, daß der beobachtete Sensibilisierungseffekt nicht durch Sensibilisierung des Zinkoxyds, sondern auf andere Weise erreicht wurde. Die Zinkoxyd-freien Schichten mit Zusatz von rotem Cyaninfarbstoff lieferten nach längerer Belichtung (> 5 Minuten) und kräftiger Entwicklung schwache, unscharfe Bilder mit schwacher

Sensibilisierung im Absorptionsbereich des Farbstoffs (Abb. 18b, Anhang). Ähnlich verliefen die Versuche mit dem blauen Cyaninfarbstoff.

IV. Theorie.

1. Struktur und Eigenschaften des Zinkoxyds.

Der Besprechung der experimentellen Ergebnisse soll ein Abschnitt über die Struktur und deren Zusammenhänge mit physikalischen und elektrischen Eigenschaften des Zinkoxyds vorangehen. Diese sind von Bedeutung für die außerordentlich große und vielseitige katalytische Aktivität von belichtetem Zinkoxyd. Sie sind auch später bei Besprechung des Reduktionsmechanismus im Auge zu behalten. Die Lage der Atome im Kristall entspricht dem Wurtzit-Typ. Die Sauerstoffatome sind nach Art der hexagonal dichtesten Kugelpackung angeordnet, also mit der Schichtfolge a,b,a,b, ..., wie aus Abb. 19 ersichtlich. Dazwischen liegen die Zinkatome in gleicher Anordnung; deren Teilgitter ist gegenüber dem Sauerstoff-Teilgitter um einen geringen Betrag verschoben. Die Ionenradien verhalten sich nahezu wie 2 : 1 ($O^{2-} = 1,44 \text{ \AA}$; $Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$), weshalb die Koordinationszahl 4 bevorzugt wird. Auf diese Weise ist jedes O^{2-} -Ion von vier Zn^{2+} -Ionen tetraedrisch umgeben und umgekehrt umhüllen vier O^{2-} -Ionen jedes Zn^{2+} -Ion. Jedes zweite Tetraeder bleibt jedoch in seinem Innern unbesetzt, deshalb ergeben sich verhältnismäßig große Löcher vom Radius $0,95 \text{ \AA}$ (33) (vgl. Abb. 19a). Trotz der Punktlagen dichtester Kugelpackung füllen beide Ionenarten zusammen nur 62 % des Raumes aus (s. Bragg 34).

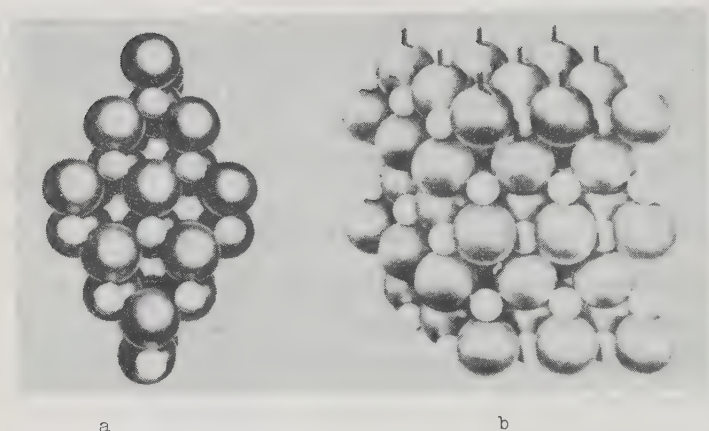


Abb. 19
Modell des Aufbaues von Zinkoxyd

Die großen Zwischenräume spielen eine wichtige Rolle für verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften, z.B. für Festkörperreaktionen des Zinkoxyds, wie bei der Dotierung mit anderen Oxyden: Die relativ kleinen Metallionen können leicht durch die Hohlräume des Kristalls wandern und sich in der Substanz, statistischen Regeln folgend, verteilen.

Zinkoxyd ist ein Ionenkristall mit geringem Anteil an kovalenter Bindung. Damit hängt zusammen, daß der Abstand Zink-Sauerstoffatom in Richtung der c-Achse etwas kleiner ist als in den anderen Richtungen, was bei rein ionischer Bindung nicht der Fall sein könnte. Die Deformation der Sauerstoffionen in Richtung der c-Achse wird dadurch bewirkt, daß sich bei der Anordnung der Atome abwechselnd Schichten von Sauerstoff- bzw. Zinkionen ergeben (s. Abb. 19b). Die Elektronenhüllen der negativen Sauerstoffionen

werden von den Schichten positiver Zinkionen angezogen, weshalb sich in der c-Richtung der Ionenabstand ein wenig verringert. Mit der Schichtenbildung wird auch das bevorzugte Kristallwachstum in Richtung der c-Achse und damit die Ausbildung von Nadeln in Zusammenhang gebracht: Bei stufenförmigem Wachstum lagern sich abwechselnd Zink- und Sauerstoffionen an, treffen also immer auf eine entgegengesetzt geladene Oberfläche (s. Abb. 19c). Andererseits wird diese durch bestimmte Fremdionen auch leicht blockiert, was zu tafelförmigem Wachstum führen kann.

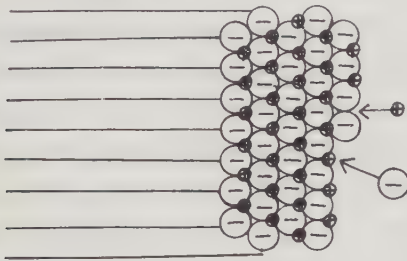


Abb. 19c
Kristallwachstum von ZnO

An der Luft geglühtes Zinkoxyd ist bekannt als Musterbeispiel eines Halbleiters mit Elektronenleitung, kurz eines n-Leiters. Es gibt beim Glühen Sauerstoff an die Atmosphäre ab, enthält daher immer einen Überschuß an Zinkatomen, welche sich auf Zwischengitterplätzen befinden. Nach obiger Beschreibung des Kristallaufbaues ist dies wegen der großen Hohlräume gut möglich. Die fehlgeordneten Zinkatome besitzen größere potentielle Energie als die regulären Gitteratome. Ihre Konzentration bestimmt ein von der Temperatur abhängiges Fehlordnungsgleichgewicht. Diese Zwischengitteratome geben leicht ein Elektron ab und liegen nach Wagner (35) bei Raumtemperatur als einfach geladene Ionen vor,

in der Schottky'schen Schreibweise durch Zn_0^+ versinnbildlicht. Mollwo (36), Miller (37), Bevan (38), Hahn (39) und Lindner (40) lieferten aufgrund verschiedener Untersuchungen hierfür die Bestätigung. Bei sehr niedrigen Temperaturen um -220°C sind die Zwischengitter-Zinkatome zum größten Teil nicht ionisiert (41), bei sehr hoher Temperatur - die Angaben schwanken zwischen 600°C und über 1000°C (35, 37, 40) - dissoziiert auch das zweite Elektron ab. Die fehlgeordneten Zinkatome wirken demnach in einem weiten Temperaturbereich als Elektronen-Donatoren.

Im Energiebandschema liegen die Donatortermine der ungeladenen Zinkatome auf Zwischengitterplätzen dicht unterhalb des Leitungsbandes (Abb. 19d). Die Abtrennungsenergie ΔE_S beträgt nur 0,01 bis 0,1 eV. Mit Hilfe thermischer Schwingungsenergie gelangen Elektronen ins Leitungsband L und bewirken elektrische Leitfähigkeit. Zur Loslösung des zweiten Elektrons von dem bereits einfach positiv geladenen Zinkion muß eine bedeutend größere Energie aufgewendet werden. Sie erfolgt daher erst bei sehr hoher Temperatur oder durch Absorption energiereicher elektromagnetischer Wellen (etwa im blauen Spektralgebiet).

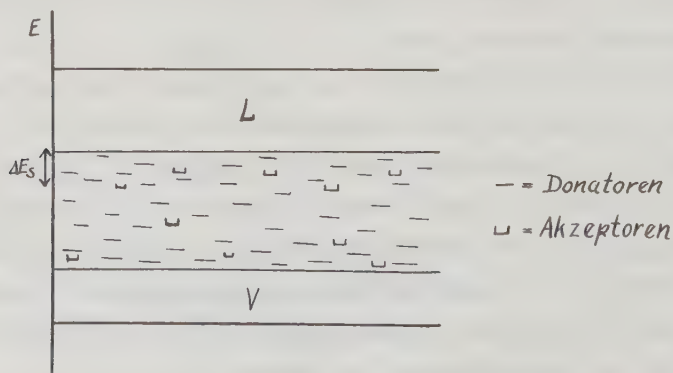
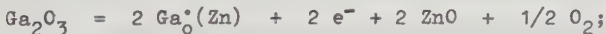


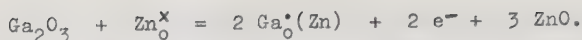
Abb. 19 d
Energiebandschema des Zinkoxyds

Auch andere Abweichungen vom idealen Gitteraufbau, z.B. Gitter-Versetzungen, besonders exponierte Atome an der Oberfläche, Verzerrungen an der äußeren und an der inneren Oberfläche als Folge der Oberflächenspannung, Einbau von Fremdatomen ins Gitter oder auf Zwischengitterplätzen, sind von großer Bedeutung für die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Halbleiters: für die elektrische Leitfähigkeit, die Photoleitfähigkeit, die katalytische Aktivität, die photochemischen Eigenschaften, die Reaktionsfähigkeit im festen Zustand, das Phosphoreszenz-, Elektrolumineszenz- und Katalumineszenzverhalten des Zinkoxyds und für die Farbe, die je nach dem Grad der Störung weiß, gelb, rot oder braun sein kann.

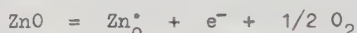
Die Konzentration an freien Elektronen kann speziell durch Dotierung mit geringen Mengen (1 bis 2%) höher- oder niederwertiger Ionen in definierter Weise verändert werden. Zum Beispiel erfolgt der Einbau von dreiwertigen Galliumionen in das Zinkgitter durch Zusatz von Ga_2O_3 nach Wagner (42) und Hauße (43) in der Weise, daß zwei Zinkionen von ihren Gitterplätzen verdrängt werden. Diese erweitern das Gitter nach außen zusammen mit zwei Sauerstoffionen des Galliumoxyds unter Anlagerung von zwei Molekeln ZnO . Das dritte Sauerstoffion kann in Form von Sauerstoffgas entweichen, wobei die beiden negativen Ladungen als freie Elektronen im Kristall verbleiben:



es kann sich aber auch mit einem der auf Zwischengitterplätzen fehlgeordneten Zinkatome verbinden und als ZnO im Gitter einbauen. Das Zinkatom wird dabei seine beiden Valenzelektronen ans Gitter abgeben, wenn es nicht schon vorher in Zn^+ und e^- dissoziiert war:



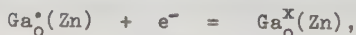
Welcher von beiden Einbaumechanismen bevorzugt ist, hängt von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck des Gasraumes ab. In beiden Fällen hat aber die Erhöhung der Konzentration an freien Elektronen, die zur Kompensation der höheren Ladung der Ga^{3+} -Ionen gegenüber den Zn^{2+} -Ionen erforderlich ist, eine Verschiebung des Fehlordnungsgleichgewichtes zur Folge. Der Zinkoxyd-kristall steht nämlich, wie die Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit zeigt (44), im thermodynamischen Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre nach folgender Gleichung:



Das heißt, je geringer der Sauerstoffpartialdruck im Gasraum ist, desto mehr verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, Sauerstoff wird aus dem Gitter abgegeben und Zinkionen werden auf Zwischengitterplätzen eingebaut. Bilden wir hierfür den Massenwirkungsansatz, so ergibt sich:

$$X_{\text{Zn}^{\bullet}} \cdot X_{\text{e}^{-}} = K \times P_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

Bei konstantem Sauerstoffpartialdruck ist das Produkt $X_{\text{Zn}^{\bullet}} \cdot X_{\text{e}^{-}}$ konstant, die Konzentration der Zinkionen auf Zwischengitterplätzen ist umgekehrt proportional der Konzentration an freien Elektronen. Der Einbau einer Molekel Ga_2O_3 führt demnach zur Verringerung der Zahl der fehlgeordneten Zinkatome bzw. Zinkionen auf Zwischengitterplätzen und zum Auftreten von 2 positiv geladenen Störstellen im Zinkteilgitter ($\text{Ga}^{\bullet}(\text{Zn})$), deren überschüssige Ladung durch zwei freie Elektronen kompensiert wird. Nach Schottky (45) können diese bei tiefen und mittleren Temperaturen teilweise assoziieren unter Bildung neutraler Störstellen:



werden jedoch schon bei geringer Energiezufuhr wieder dissoziieren. Die Terme, welche diesen Elektronenniveaus entsprechen, liegen im Energiebandschema der Abb. 19d ebenfalls dicht unter dem Leitungsband.

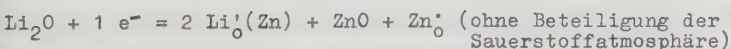
Die Vorgänge beim Einbau von einwertigen Lithiumionen in das Zinkoxydgitter durch Zusatz von Li_2CO_3 , das beim Erhitzen CO_2 abgibt und als Li_2O eingebaut wird, verlaufen analog den vorstehenden Ausführungen:

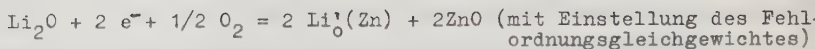
Zwei Zn^{2+} -Ionen werden durch zwei Li^+ -Ionen verdrängt, eines davon wird zusammen mit einem Sauerstoffion des Lithiumoxyds als ZnO unter Ausweitung des Gitters angelagert, das zweite Zn^{2+} -Ion wird auf einem Zwischengitterplatz eingebaut, wo es ein freies Elektron einfängt (= Elektronen-Acceptor). Die Terme dieser Acceptoren liegen dicht über dem Valenzband, aus welchem durch Aufwendung thermischer Energie Elektronen in diese Acceptortermine gelangen können (Abb. 19d). Bei einem Elektronenüberschußleiter, wie im Falle des Zinkoxyds, führt dies zur Verminderung der Zahl der freien Elektronen.

Gleichzeitig erfolgt wieder die Einstellung des Fehlordnungsgleichgewichts in Abhängigkeit von der herrschenden Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck im Gasraum, welches der Massenwirkungsbedingung genügen muß:

$$x_{\text{Zn}_0} \cdot x_{e^-} = K ; (P_{\text{O}_2} = \text{const.}; T = \text{const.})$$

Die Zahl der Zinkionen auf Zwischengitterplätzen wird also vermehrt, die der freien Elektronen vermindert, was durch folgende Einbaugleichung zum Ausdruck kommt:





In Wirklichkeit werden beide Einbaumechanismen miteinander konkurrieren; nach welchem der Einbau erfolgt, hängt vom Sauerstoffpartialdruck im Gasraum ab.

Mit Li_2O dotiertes Zinkoxyd ist also noch ein Elektronenleiter, aber infolge der kleineren Konzentration an freien Elektronen ein schlechterer Leiter als reines Zinkoxyd.

Wie sich diese Unterschiede in der elektronischen Struktur des Halbleiters auf die katalytische Aktivität bei Belichtung auswirken, zeigten u.a. unsere Untersuchungen.

2. Die Reaktion von belichtetem Zinkoxyd mit Silberionen in wäßriger Suspension.

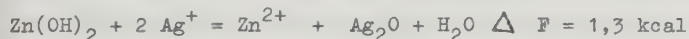
Bei Besprechung der experimentellen Befunde wollen wir uns bemühen, einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu geben, welcher Bildung photolytischer Silberkeime in den Schichten führt. Dazu können auch die Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen über die Silberabscheidung an belichtetem Zinkoxyd in wäßriger Suspension beitragen, da bei Ausschluß oxydierbarer, organischer Substanzen ein weniger verwickelter Reaktionsablauf zu erwarten ist. Auch frühere Veröffentlichungen verschiedener Autoren enthielten wichtige Hinweise und sollen entsprechend berücksichtigt werden. Wird trockenes, feinpulvriges Zinkoxyd in wäßriger Silbersalzlösung suspendiert, so erfolgt sofort in heftiger Reaktion Hydratation der Oberfläche, wie wir am zischenden Zerfall eines frischen Preßlings aus geglühtem Zinkoxyd beobachten konnten (20). Dabei bildet sich $\text{Zn}(\text{OH})_2$, und die Oberfläche wird mit OH-Gruppen bedeckt. Im Dunkeln ist auch bei längerem Stehen keine weitere Ver

Änderung zu beobachten. Wird die Suspension jedoch belichtet und durch Röhren dafür gesorgt, daß das Zinkoxyd nicht zu Boden sitzt, - andernfalls reagieren nur die vom Licht getroffenen Teile - so färbt sich dieses blaugrau bis schwarz und später, nach längerer Belichtung, gelb.

Wie schon die sichtbaren Veränderungen am System erkennen lassen, finden zwei Reaktionsschritte statt: die Abscheidung schwarzen Silberoxyds und dessen Zersetzung in elementares Silber und Sauerstoff. Beide Reaktionen erfolgen nur bei Belichtung und werden von Zinkoxyd katalytisch beeinflusst.

Im ersten Schritt, der Abscheidung von gelösten Silberionen - die Anionen sind nicht an der Reaktion beteiligt - als festes, schwarzes Silberoxyd an der Oberfläche des Zinkoxyds, findet keine Änderung der Wertigkeit statt, sondern nur ein Austausch von Zn^{2+} -Ionen der Oberflächenschicht gegen Ag^+ -Ionen aus der Lösung. Wie Elmore und Tanner (2) an einem ähnlichen System aus Zinkoxyd und Bleisalzslösung beobachteten, gehen bei Belichtung ständig neue Zinkionen in Lösung, während die Konzentration der ursprünglich in Lösung befindlichen Kationen (Pb^{++} bzw. Ag^+) abnimmt (vgl. Abb. 20).

Der Austausch der Ionen an der hydratisierten Oberfläche des Zinkoxyds ist ein erzwungener Vorgang



und verläuft nach den obigen Autoren schon bei Einwirkung gelben Lichtes $\lambda = 5100 \text{ \AA}$. Sie nehmen an, daß die Energie der absorbierten Quanten dazu dient, den Energiebedarf der Austauschreaktion zu decken.

Wird auch kurzwelliges Licht vom blauen bis ultravioletten Spektralgebiet eingestrahlt, so findet im zweiten Schritt Reduktion der

Silberionen statt, und es entsteht gelbbraunes, feinkristallines Silber. Gleichzeitig wird eine äquivalente Menge Sauerstoff gebildet (20). Silberoxyd zerfällt zwar bei Belichtung auch ohne in Kontakt mit Zinkoxyd zu stehen schon bei Zimmertemperatur langsam (46), doch katalysiert Zinkoxyd diesen Zerfall (47,48). Durch die Anwesenheit oxydierbarer Substanzen in der wäßrigen Suspension wird dieser Vorgang wesentlich beschleunigt (2,20) und die Bildung gasförmigen Sauerstoffs wird verhindert.

Nach Elmore und Tanner (l.c.) unterscheidet sich die Niederschlagsreaktion von dem Reduktionsvorgang in drei Punkten:

1. Sie verläuft schon bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht, während zur Reduktion größere Energiequanten erforderlich sind.
2. Die Reduktionsreaktion wird durch anwesende oxydierbare Substanzen erleichtert; die Niederschlagsreaktion wird davon nicht beeinflusst.
3. Die Niederschlagsreaktion wird nicht beeinflusst von der Kristallstruktur des Zinkoxyds und verläuft sogar mit Zinkhydroxyd, der Reduktionsschritt ist dagegen von dem inneren Zustand des Zinkoxydkristalls abhängig.

Hier knüpften eigene Untersuchungen an (20): Wir verwendeten zur Reduktion der Silberionen an belichtetem Zinkoxyd in wäßriger Suspension verschieden dotierte Zinkoxydpräparate: mit 1 Molprozent Ga_2O_3 dotiertes, undotiertes und mit 1 Molprozent Li_2O dotiertes Zinkoxyd und verglichen die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei Verwendung von Lithium-dotiertem Zinkoxyd war nach 16-stündiger Belichtung nur sehr geringer Umsatz zu verzeichnen, mit Gallium-dotiertem war alles Silber reduziert; die Werte mit undotiertem Zinkoxyd lagen dazwischen. Dieses Ergebnis zwingt zu dem Schluß,

daß die Reduktionsgeschwindigkeit der Silberionen durch die Konzentration freier Elektronen im Zinkoxydkristall bestimmt wird. C. Renz führte ebenfalls Versuche mit Zinkoxyd in wäßriger Suspension durch und untersuchte auch die Wirkung anderer Oxyde (~~4~~9), wie Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Ce_2O_3 usw., Zr_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 und CdO , die in gleicher Weise wie Zinkoxyd wirkten, aber viel schwächer. Er konnte feststellen, daß bei Verwendung sogenannter "saurer" Oxyde nach der Belichtung die Lösung schwach sauer reagierte, also Spuren freier Salpetersäure entstanden waren.

Tammann (5) führte die Reaktion ebenfalls auf einen Ionenaustausch an der Oberfläche des Oxyds zurück, sah die Lichtwirkung jedoch darin, daß sich das Silberoxyd zu Kriställchen sammelt, wodurch der Ersatz von Zn^{++} -Ionen durch Ag^+ -Ionen von neuem ermöglicht werde. Mit all den angeführten Befunden sind folgende Vorstellungen vom Reaktionsablauf vereinbar:

Im Dunkeln ist kein makroskopischer Umsatz zwischen Silbersalzlösung und suspendiertem Zinkoxyd zu beobachten. Doch findet schon beim Zugeben von Zinkoxyd Hydratation der Oberfläche statt, d.h. sie bedeckt sich mit Zinkhydroxyd. Verhältnismäßig wenige Zinkionen gehen in Lösung, und gleichzeitig werden einige Silberionen an der Oberfläche adsorbiert. Im Dunkeln stellt sich ein Lösungsgleichgewicht ein, doch bleibt der Stoffumsatz sehr gering. Die Anregung des Zinkoxyds durch Absorption von Lichtquanten bei Belichtung stört dieses Gleichgewicht und führt zur Abscheidung von Silberionen und zur Auflösung von Zinkoxyd.

Welche Vorgänge im Innern des Zinkoxydkristalls können dies bewirken? Die Absorption von Quanten elektromagnetischer Wellen ist verbunden mit der Anregung von Elektronen im Kristall, wobei sich

die Quantenenergie in potentielle Energie der Elektronen umwandelt. Ist sie genügend groß, so werden die Elektronen vom Atom abgelöst (= innerer Photoeffekt). Im Bild des Energiebändermodells heißt dies, daß sie sich im Leitungsband befinden und wandern können. Sie verweilen dort nur kurze Zeit (etwa 10^{-8} Sekunden), bis sie auf das ursprüngliche Niveau zurückfallen oder von Acceptorstellen eingefangen werden. Als solche können auch die an der Oberfläche adsorbierten Ag^+ -Ionen fungieren. Da die Absorption von Lichtquanten des Gitterabsorptionsbereiches in den oberen Schichten des Festkörpers erfolgt, ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß die beweglichen Photoelektronen auf adsorbierte Silberionen übergehen. Diese werden durch den Einfang eines Elektrons entladen und lagern sich zu einer eigenen Phase von elementarem Silber zusammen.

Vorher muß jedoch eine genügend große Menge von Silberionen an der Oberfläche des Zinkoxyds adsorbiert, d.h. in Form von Silberoxyd niedergeschlagen sein. Zur Erklärung dieses Vorgangs müssen wir etwas weiter ausholen:

Die relativ energiearmen Quanten des sichtbaren Lichtes reichen nicht aus, Gitterelektronen, welche an Sauerstoffatome des ZnO -Gitters gebunden sind, sich also im Valenzband befinden, ins Leitungsband zu heben. Der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband beträgt im Zinkoxyd etwa 3,2 eV (50) (vgl. Abb. 19d); eine einfache Umrechnung nach der Gleichung

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} ;$$
$$\lambda = \frac{6,623 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{17}}{3,2 \cdot 1,602 \cdot 10^{-12}} = 387 \text{ nm};$$

zeigt, daß hierfür Wellenlängen unter 390 nm erforderlich sind, bei

welchem Wert auch die langwellige Absorptionskante von Zinkoxyd liegt.

Da jedoch auch sichtbares Licht ($\lambda = 510 \text{ nm}$, entsprechend einer Energie $E = 2,4 \text{ eV}$) wirksam ist, muß eine, wenn auch sehr geringe Absorption im sichtbaren Gebiet vorhanden sein. Die Wellenlänge der photochemisch wirksamen Strahlung hängt natürlich vom energetischen Abstand zwischen den obersten, mit Elektronen besetzten Zuständen von dem Leitungsband ab. Deshalb ist anzunehmen, daß Elektronen von Donatoren, deren Ionisierungsenergie erheblich kleiner sein kann, als die normaler Gitterbausteine, abgetrennt und ins Leitungsband gehoben werden. Die Donatoren werden aber aus dem Valenzband wieder mit Elektronen gefüllt. Der energetische Abstand beträgt nach obigen Überlegungen rund $3,2 - 2,4 = 0,8 \text{ eV}$, doch verteilen sich die Donatorterme über einen weiten Bereich der "verbotenen Zone". Der Elektronenübergang aus dem Valenzband kann durch Wechselwirkung der Elektronen mit den thermischen Gitterschwingungen oder durch Absorption langwelliger Strahlung ($0,8 \text{ eV}$ entspricht einer Wellenlänge von 1550 nm im Gebiet der Wärmestrahlung) erfolgen. Dadurch entstehen im Valenzband gegenüber dem Potential des Gitters positiv geladene Elektronenlöcher, sog. Defektelektronen, deren Beweglichkeit fast so groß ist wie die freier Elektronen. Dies führt zur Verschiebung der negativen Ladung an der Zinkoxyd-Oberfläche befindlicher OH-Gruppen. Als Folge davon verstärkt sich deren Neigung, ein positives H^+ -Ion abzugeben, d.h. sie werden saurer. Durch Salzbildung mit Ag^+ -Ionen aus der Lösung entsteht die Gruppierung Zn-O-Ag , und beim Fortschreiten der Reaktion kann sich schließlich Ag_2O an der Oberfläche bilden. Ist ein gewisses p_{H} in der Grenzschicht Zinkoxyd - Lösung erreicht, so folgt Auflösung von Zn(OH)_2

oder auch von Ag_2O . Diese Reaktionen befinden sich im Gleichgewicht, und der Vorgang käme zum Stillstand, würden nicht die adsorbierten Silberionen zum Teil durch Reduktion abgefangen, wie bereits beschrieben wurde. So verschwinden die Silberionen allmählich aus der Lösung und weitere Zinkionen gehen in Lösung. Hiermit stimmt die von Elmore und Tanner (2) beobachtete Änderung der Konzentration von Zink- und Bleiionen im Augenblick des Beginns der Lichteinwirkung überein (Abb.20):

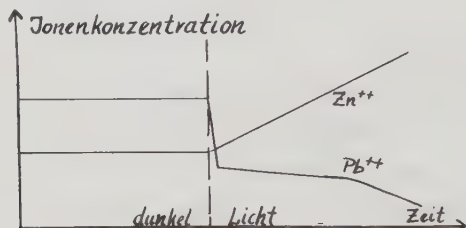


Abb. 20

Ionenkonzentrationen im Dunkeln und bei Belichtung

Unmittelbar nach dem Einschalten des Lichtes fand ein rascher Rückgang der Bleiionenkonzentration in der Lösung statt, dem eine langsamere Abnahme folgte; dagegen wurde ein stetiges, langsames Ansteigen der Zinkionenkonzentration beobachtet. Man kann daraus schließen, daß die Einwirkung des Lichtes sofort Elektronenmangel im Valenzband von Zinkoxyd hervorruft, worauf H^+ -Ionen abdissoziieren, daß aber die Salzbildung mit Silberionen schon nach kurzer Zeit durch einen auftretenden Stoff gehemmt wird, nämlich durch die frei werdenden Protonen. Die Auflösung des Zinkoxyds aufgrund des p_{H} der Lösung ist ein langsamer Vorgang. In gleichem Maße kann dann weiter Blei bzw. Silber abgeschieden werden. Durch das Auftreten freier H^+ -Ionen findet die Beobachtung von C.Renz (49), wel-

cher nach der Belichtung Spuren freier Salpetersäure nachweisen konnte, ihre Erklärung.

Nach vorstehenden Ausführungen ist die Abscheidung der Silberionen als festes Silberoxyd auf der Oberfläche des Zinkoxyds eine Gleichgewichtsreaktion, die von dem anschließenden, irreversiblen Prozeß, der Reduktion des Silberoxyds zu elementarem Silber, in eine Richtung gezogen wird.

Wir nahmen an, daß die im Kristall beweglichen Photoelektronen, ob über Zwischenstufen oder nicht, aus dem Valenzband stammen, in welchem dadurch Defektelektronen (e^+), oder atomistisch betrachtet, einfach geladene O^- -Ionen auftreten. Der Elektronenmangel bewirkt die Verschiebung der Ladung von OH^- -Gruppen an der Oberfläche, doch werden infolge der Salzbildung mit Silberionen keine Elektronen zur Auffüllung des Valenzbandes gewonnen. Deshalb muß an anderer Stelle ein Elektronengefälle bestehen, sonst käme die Reaktion sehr schnell zum Stillstand. Einen Hinweis auf die Quelle der Elektronennachlieferung gibt die Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs bei Ausschluß oxydierbarer Substanzen. (Der Reaktionsmechanismus bei Gegenwart oxydierbarer Stoffe wird im nächsten Abschnitt diskutiert). Der freigesetzte Sauerstoff kann nur aus einer der an der Reaktion beteiligten Verbindungen (H_2O , ZnO und Ag_2O) durch Oxydation der O^{2-} -Ionen entstehen. Da gleichzeitig die Kationen des Silberoxyds zu elementarem Silber reduziert werden, ist die nächstliegende Annahme die, daß unter dem katalytischen Einfluß von Zinkoxyd ein photolytischer Zerfall von Silberoxyd erfolgt. Dies ist möglich, da sich Silberoxyd durch Austausch von Zinkionen gegen Silberionen an der Oberfläche des Zinkoxyds abscheidet und mit diesem in engem Kontakt steht. Man kann daher annehmen, daß sich Defektelektronen im Valenzband des Zinkoxyds zur Grenzschicht Zinkoxyd-Silberoxyd bewegen und die negativen Sauerstoffionen des Sil-

beroxyds entladen, ebenso wie freie Elektronen aus dem Leitungsband des Zinkoxyds die Silberionen entladen.

Diese Vorstellung vom Reaktionsmechanismus setzt nicht unbedingt die Bildung einer eigenen Phase von Silberoxyd voraus. Die beobachtete Graufärbung der Zinkoxydoberfläche kann auch durch die Zn-O-Gruppen bewirkt werden, welche die Oberfläche bedecken. Die Frage ob sich im Laufe der Reaktion als Zwischenprodukt eine eigene, feste Phase von Ag_2O bildet oder nur die Oberfläche der Zinkoxyd-Kriställchen mit O-Ag-Gruppen bedeckt, kann nicht entschieden werden. Falls eigene Kriställchen von Ag_2O entstehen, werden sie mit ZnO-Kristallen in engem Kontakt bleiben.

Der Ladungstransport, ausgelöst durch die optische Anregung des Zinkoxyds, erfolgt demnach zum Teil durch Elektronen, zum Teil durch Defektelektronen, welche beide vom Ort der Quantenabsorption in den oberen Schichten des Zinkoxydkristalls zum benachbarten Silberoxyd wandern und dessen Ionen entladen. Dies setzt voraus, daß Elektronenübergänge vom Valenzband des Silberoxyds ins Valenzband des Zinkoxyds und vom Leitungsband des Zinkoxyds ins Leitungsband des Silberoxyds ohne wesentliche Energiezufuhr möglich sind. Im günstigsten Falle müßte das Leitungsband des Silberoxyds also tiefer, das Valenzband höher liegen als im Zinkoxyd (Abb. 21).

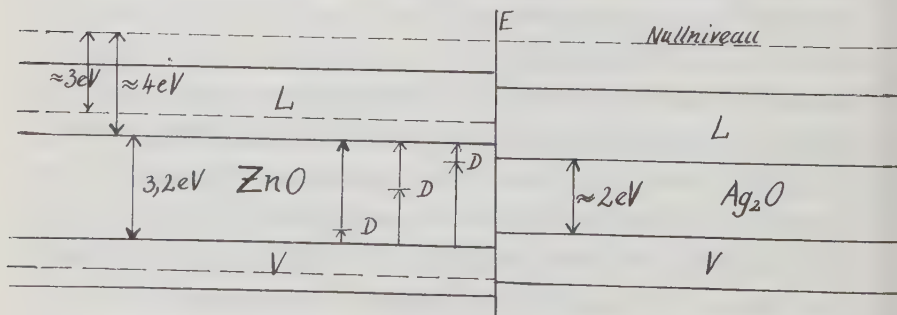


Abb. 21

Die Lage der Energiebänder von ZnO und Ag_2O

Daß der Abstand der beiden Bänder im Silberoxyd viel geringer ist als im Zinkoxyd, zeigt schon die dunkle Farbe des ersteren, wogegen letzteres im sichtbaren Gebiet nicht absorbiert. Doch finden sich über die Lage der Energiebänder im Silberoxyd in der Literatur keine Angaben.

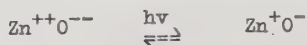
Im zweiten Schritt der Gesamtreaktion erfolgt demnach Zerfall der im ersten Schritt gebildeten Silberoxyd-Verbindung, katalysiert durch belichtetes Zinkoxyd; welches den Übergang der Elektronen von den Sauerstoffionen zu den Silberionen des Silberoxyds erleichtert. Die absorbierten Lichtquanten liefern die nötige Energie, um Elektronen auf die energiereichere Stufe, vom Valenzband ins Leitungsband zu heben.

Diese Reaktion gleicht der Sensibilisierung des Silberbromidkornes durch adsorbierte Farbstoffmoleküle, wobei an die Stelle von Silberbromid das Silberoxyd und an die Stelle des Farbstoffs Zinkoxyd tritt. Beidemale wird die Silberverbindung durch Anregung von Elektronen mit Hilfe eines Katalysators, welcher die nötige Energie in Form von Lichtquanten absorbiert, in seine Elemente gespalten.

Doch könnte die Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs auch auf dem Wege über chemische Zwischenprodukte erfolgen, vor allem über die mögliche Bildung von Wasserstoffperoxyd an belichtetem Zinkoxyd in wäßriger Suspension.

Nach Elmore und Tanner (51) soll die Oxydation von H_2O zu H_2O_2 auch ohne Sauerstoff an belichtetem Zinkoxyd möglich sein. Die Autoren geben ein allgemein anwendbares Reaktionsschema für die photochemische Wirkungsweise von Zinkoxyd an, welches vor allem im Hinblick auf die gleichzeitig erfolgende Reduktion und Oxydation ein und derselben Verbindung (vgl. S.1) an belichtetem Zinkoxyd interessant ist: Durch die Einwirkung des Lichtes erfolgt demnach Elektronen-

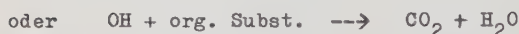
übergang von O^{2-} - zu Zn^{2+} -Ionen in der Oberflächenschicht des Kristalls



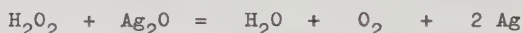
Diese Anordnung ist natürlich instabil und kann wieder in den ursprünglichen Zustand übergehen, wobei die absorbierte Energie vom Kristall als Schwingungsenergie übernommen wird, oder es kann Reaktion mit einem fremden Molekül, etwa H_2O , erfolgen:



Die folgenden Reaktionen laufen ja nach den Lösungskomponenten verschieden ab und führen entweder zu molekularem Sauerstoff oder zur Oxydation organischer Substanzen:



H_2O_2 reagiert mit Ag_2O unter Bildung von Sauerstoff:

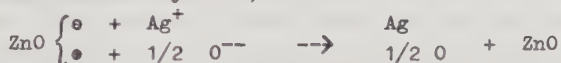


Somit wäre auch nach diesem Mechanismus der Zerfall des Silberoxyds unmittelbarer Anlaß zur Bildung gasförmigen Sauerstoffs. Die Atome des entweichenden Sauerstoffgases würden dann zum Teil aus dem Wasser, zum Teil aus dem Silberoxyd stammen. Der den Zerfall auslösende Vorgang wäre die Reaktion mit einem energiereichen chemischen Zwischenprodukt, dem Wasserstoffperoxyd, während nach dem zuerst angeführten Reaktionsschema der Einfang energiereicher Photoelektronen zum Zerfall führt.

Doch ist schon der erste Reaktionsschritt aus energetischen Gründen unwahrscheinlich, zumindest solange Silberoxyd zugegen ist, da die Verbindung H_2O die Elektronen fester gebunden hält als Ag_2O . Nach unseren Feststellungen treten während der Reaktion auch keine per-

oxydischen Verbindungen auf. Daß Baur und Perret (8) trotzdem Peroxyde nachweisen konnten, mochte an der verwendeten Apparatur liegen, aus welcher das entwickelte Sauerstoffgas nicht entweichen konnte. Der hier diskutierten Reaktionsfolge widerspricht ferner die Beobachtung, daß nur eine dem Silber äquivalente Menge Sauerstoff entwickelt wird, während nach obiger Gleichung pro Grammatom Silber ein halbes Mol Sauerstoff zu erwarten wäre.

Obige Formulierung des Absorptionsaktes (vgl.S.70) entspricht der Baurschen Hypothese (10), nach welcher ein Molekül bzw. Kristall durch die Absorption eines Lichtquants polarisiert wird in einen positiven Rumpf (Anode) und ein negatives Elektron (Kathode). In den Folgereaktionen werden diejenigen Molekel, welche als "kathodische Depolarisatoren" wirken, reduziert, die "anodischen Depolarisatoren" werden oxydiert, z.B.



Diese Vorstellung zeigt anschaulich, daß unter geeigneten Voraussetzungen ein und dieselbe Verbindung an belichtetem Zinkoxyd sowohl oxydiert als auch reduziert werden kann.

Die dritte Möglichkeit der Sauerstoffentwicklung bestünde im direkten Zerfall von Zinkoxyd. Während Silberionen an bestimmten Stellen der Zinkoxyd-Oberfläche adsorbiert und entladen werden, sollten Zinkionen in Lösung gehen, die überschüssigen Sauerstoffionen des ZnO-Gitters ihre Ladung ans Gitter abgeben und als Gas entweichen. Der Unterschied zu unserer Vorstellung (Zerfall von Ag_2O) besteht nur darin, daß O_2 direkt aus dem ZnO-Gitter entwickelt wird. Dabei bleibt jedoch die experimentelle Feststellung unberücksichtigt, daß sich als Zwischenstufe eine schwarze, in verdünnter Säure lösliche Silberverbindung bildet.

Elmore und Tanner (l.c.) ziehen unter besonderen Bedingungen (große Lichtintensität und sehr geringer Gasdruck) einen ähnlichen Mechanismus in Erwägung, wonach die instabile Konfiguration Zn^+O^- unter dem Einfluß hoher Lichtintensität ein weiteres Elektron vom O^- -Ion zum Zn^+ -Ion überträgt. Auf diese Weise entsteht atomarer Sauerstoff, dessen irreversible Entfernung zu der beobachteten Passivierung der katalytischen Aktivität führt. Doch ist hierfür neben hoher Lichtintensität auch sehr geringer Kontakt der ZnO -Oberfläche mit Agenzien notwendige Voraussetzung, welcher in wäßriger Suspension nicht gegeben ist.

3. Der Einfluß organischer Stoffe auf die Reaktion in wäßriger Suspension.

Die Vorstellungen vom Reaktionsmechanismus, wie im vorigen Abschnitt ausgeführt, wurden mit der Voraussetzung entwickelt, daß keine organischen oder anderen, leicht oxydierbaren Substanzen zugegen sind. Trifft dies nicht zu, so bleibt zwar der Anregungs- und Reduktionsvorgang gleich, aber die Nachlieferung von Elektronen erfolgt nicht durch Entladung von Sauerstoffionen des Silberoxyds.

Spuren organischer Verunreinigungen vermindern die Ausbeute an freiem, gasförmigem Sauerstoff (2). Nach Zugabe von Glycerin zur Suspension von Zinkoxyd in Silbernitratlösung erfolgte bei gleichbleibender Belichtungsstärke in kurzer Zeit die vollständige Reduktion der Silberionen (20). Die Entwicklung von Sauerstoffgas unterblieb; dieses wurde sogar der überstehenden Atmosphäre entzogen.

Die organische Substanz beschleunigte die Reaktion und wurde dabei oxydiert. Die entstehenden Verbindungen, Glycerinaldehyd bzw. das isomere Dioxyaceton, sind jedoch Reduktionsmittel für Silberionen und erleiden auch bei Berührung mit gelöstem Sauerstoff eine Oxyda-

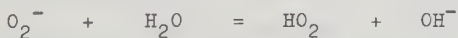
tion, weshalb nur mit Vorsicht, unter Beachtung der möglichen Folgereaktionen, Schlüsse aus den Beobachtungen gezogen werden können. Doch interessiert in diesem Zusammenhang hauptsächlich die Startreaktion: die Oxydation von Glycerin durch belichtetes, aktiviertes Zinkoxyd zum Aldehyd.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Nachlieferung von Elektronen bei Gegenwart organischer Stoffe durch deren Oxydation erfolgt. An bestimmten Stellen der Zinkoxyd-Oberfläche adsorbierte Moleküle geben Elektronen in das Valenzband ab. Die Oxydation von Sauerstoffionen des Silberoxyd-Gitters unterbleibt in diesem Falle. Es ist anzunehmen, daß diese mit freigewordenen H^+ -Ionen reagieren unter Bildung von H_2O .

Auch die Bildung von Wasserstoffperoxyd an belichtetem Zinkoxyd wird nach Veselovskii und Rubin (52) durch organische Stoffe in gleicher Weise erleichtert und beschleunigt. Nach Calvert (53) findet die Bildung von Wasserstoffperoxyd an Zinkoxyd in wäßriger Suspension bei Belichtung dann statt, wenn Sauerstoff zugegen ist, welcher an der Oberfläche des Zinkoxyds adsorbiert werden kann. Belichtetes Zinkoxyd gibt an die adsorbierte O_2 -Molekel ein Elektron ab:



Dieses reagiert weiter mit Wasser unter Rückbildung von Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd:



Gleichzeitig soll organische Substanz, wenn vorhanden und an bestimmten Punkten der Zinkoxyd-Oberfläche adsorbiert, Elektronen an diese abgeben.

Demnach erscheint es möglich, daß auch in wäßriger Silbersalzlösung, welche Zinkoxyd suspendiert enthält, bei Belichtung Wasserstoffperoxyd in Spuren gebildet wird, besonders wenn organische Substanz zugegen ist. Die Bildung von H_2O_2 nach obigem Schema ist insbesondere nach Beendigung der anderen Reaktionen zu erwarten, wenn keine Silberionen mehr zur Reduktion zur Verfügung stehen. Begünstigend mag weiter die Gegenwart von gasförmigem Sauerstoff wirken.

Auch in den Emulsionsschichten können bei Belichtung Spuren von H_2O_2 entstehen, die mit der Gelatine abreagieren werden.

4. Schwierigkeiten bei der Herstellung der Emulsionen.

Zu Beginn der Arbeit bestand die besondere Schwierigkeit darin, ein geeignetes Herstellungsverfahren für lichtempfindliche Emulsionen, basierend auf der Reaktion von Silbersalz mit belichtetem Zinkoxyd, zu entwickeln und gleichzeitig eine Methode zu finden, welche gestattete, die Eigenschaften dieser in der Zusammensetzung wechselnden Emulsionen zu beurteilen. Dies konnte nur durch praktische Erprobung der Emulsionen geschehen, also durch Herstellung dünner Schichten und Erzeugung von Bildern. Die Wahl der Schichtunterlage ergab sich durch wenige Vorversuche, die der Lichtquelle aufgrund der Erfahrungen der vorangegangenen Untersuchungen und einiger Belichtungsversuche. Dagegen waren zahlreiche Versuche nötig, einen brauchbaren Entwickler, ein geeignetes Fixierbad und die richtige Belichtungszeit zu finden. Besonders die Entwicklung gelang wegen des Auftretens starker Grundschwärzung zunächst nur sehr unbefriedigend.

Daher beschränkten wir uns zunächst darauf, die Platten auszu-

kopieren, d.h. nicht zu entwickeln, sondern so lange zu belichten bis genügend Silber abgeschieden war, um ein sichtbares Bild zu erzeugen (vgl. Abb. 1). An diesen Schichten erprobten wir verschiedene Fixierbäder, die auf S. 11 ff. aufgeführt sind. Als brauchbar erwies sich sehr verdünntes, etwa 1%iges Ammoniakwasser, besser aber noch ein Fixierbad mit Natriumthiosulfat und Natriumsulfit. Schließlich sollte aber auch ein brauchbarer Entwickler gefunden werden, um die sehr lange Belichtungszeit von 15 bis 30 Minuten abkürzen zu können. Es gelang jedoch nicht, die nach Belichtung von einigen Sekunden zweifellos vorhandenen latenten Bilder zu entwickeln, ohne gleichzeitig kräftige Schwärzung auch an den unbelichteten Stellen der Platten zu erzeugen (Abb. 2). Auch konnten die beschichteten und getrockneten Platten nur ein bis zwei Tage aufbewahrt werden, dann setzte fortschreitend Gelb- bis Braunfärbung der Schichten infolge der Abscheidung elementaren Silbers ein, besonders kräftig am äußeren Rande. Dieser Vorgang war zwar nach 1 Tag mit bloßem Auge meist noch nicht zu erkennen, bewirkte aber die Entstehung von Silberkeimen, die im Entwickler zu Verschleierung der ganzen Platte Anlaß gaben. Außerdem war bei Betrachtung im durchfallenden Licht, besonders gut im Mikroskop, ein verstärkter Schleier von kolloidalem Silber in den belichteten Teilen der Schichten zu erkennen, welcher sich neben der schwarzen Silberabscheidung auf Zinkoxyd-Körnern durch eine meist rötliche Einfärbung der Gelatine bemerkbar machte. Das Ziel war jedoch, die Reduktion von Silberionen möglichst auf die katalytische Wirkung des Zinkoxyds zu beschränken.

Auch der Ersatz von Gelatine durch Polyvinylalkohol führte zu keiner Verbesserung in dieser Hinsicht. Daher mußten andere Wege

zur Stabilisierung der Emulsionen beschriftet werden. Um die gegebenen Möglichkeiten aufzuzeigen, seien zunächst die Ursachen für die geringe Haltbarkeit der Emulsionen betrachtet.

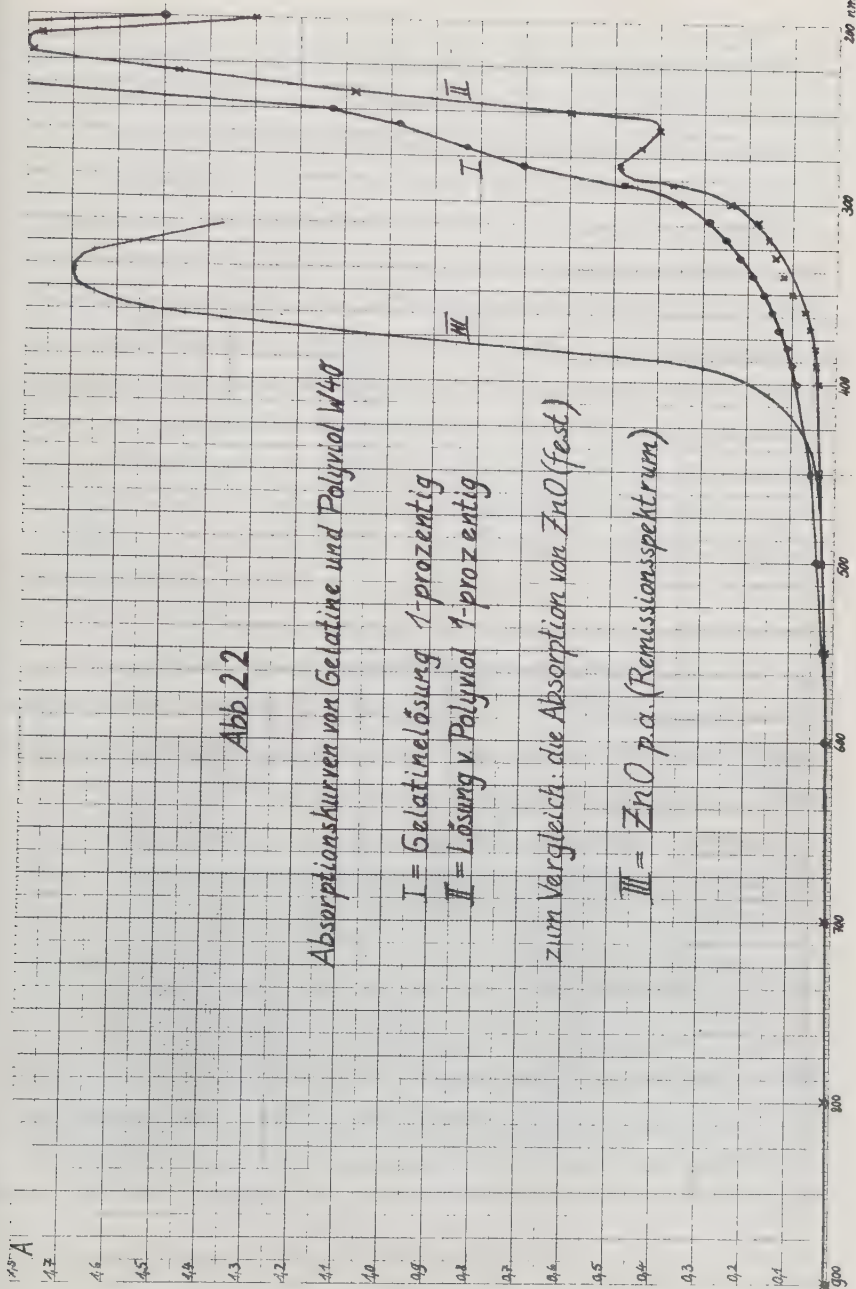
Wir verwendeten zwar sogenannte "inerte" Gelatine, doch übte auch diese in den von uns hergestellten Emulsionen eine dreifache Wirkung aus:

Sie wirkte reduzierend auf ungeschützte Silberionen, das heißt einzelne, ungebundene Silberionen, die in den Micellen des Gels wandern können. So bilden sich während der Lagerung Schleierkeime, welche in der ganzen Schicht gleichmäßig verteilt sind.

Bei Belichtung wird ein Teil der Lichtquanten, vor allem im Ultraviolett, durch die Gelatine, wie auch von Polyvinylalkohol, absorbiert, wodurch bestimmte Gruppen des Bindemittels ionisiert werden. Die Absorptionsbanden von Gelatine und Polyviol W40 sind in Abb.22 wiedergegeben. Die abgespaltenen Elektronen können zu Silberionen gelangen und diese reduzieren. Auch diese Vorgänge führen zu Entwicklungskeimen, die sich aber nur in den belichteten Teilen der Emulsionsschicht durch Silberabscheidung zwischen den Zinkoxydkörnern bemerkbar machen.

Diese Eigenschaften des Bindemittels führen zu unerwünschter Silberabscheidung, die wegen der zahlreichen, sehr kleinen Keime in kolloidaler Form erfolgt. Die dritte Art der Einwirkung des Bindemittels begünstigt dagegen die Silberabscheidung an belichtetem Zinkoxyd und wird im nächsten Abschnitt ("Vorgänge bei Belichtung der Schichten") behandelt.

Auch photographische Silberhalogenidemulsionen sind nur eine begrenzte Zeit haltbar. Zu ihrer Stabilisierung wurde in den Jahren bis etwa 1930 lediglich ein kleiner Überschuß an Kaliumbromid zu-



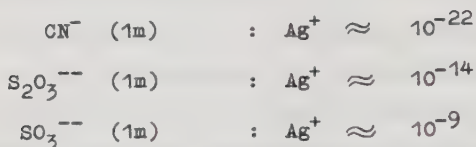
gegeben (54). Dessen Wirkung wird sowohl auf die Herabsetzung der dem Löslichkeitsprodukt entsprechenden Silberionenkonzentration als auch auf eine Umladung der kolloidalen Silberhalogenidteilchen zurückgeführt. Diese laden sich bei einem Überschuß von Silberionen in der Emulsion infolge deren Adsorption an der Oberfläche positiv auf (Silberkörper), bei Bromidüberschuß dagegen negativ (Bromkörper). Die negativen Teilchen des Bromkörpers wirken abstoßend auf von außen kommende Elektronen, die positiv geladenen des Silberkörpers anziehend. Daher wird durch Umladung die Bildung von Silberkeimen verhindert. Stabilisierung über einen längeren Zeitraum gelang jedoch erst, nachdem die Wirkung der heute gebräuchlichen Stabilisatoren (Benzimidazol und Derivate, Triazol- und Tetrazolabkömmlinge) entdeckt worden war. Trotzdem ist auch heute noch die Haltbarkeit von Filmen auf einige Jahre begrenzt. Im Laufe der Zeit nimmt die Empfindlichkeit ab - sie kann auch nach einigen Wochen ein Maximum durchlaufen - und der Schleier nimmt zu. Die bei der Lagerung entstehenden Schleierkeime unterscheiden sich nach H. Staude (55) von den normalen Belichtungskeimen durch ihren hohen Gehalt an Silber. Sie entstehen also in der Hauptsache durch Reduktion von Silberionen, was wir auch als Ursache für die Verschleierung unserer Emulsionen annehmen können. Die Wirkungsweise der organischen Stabilisatoren ist noch nicht in allen Einzelheiten geklärt, doch konnte bei einigen Imidazolderivaten, wie 5-Nitrobenzimidazol und 2-Merkaptobenzimidazol, Parallelität zwischen dem Salzbildungsvermögen in Abhängigkeit vom p_H der Emulsion und der stabilisierenden Wirkung nachgewiesen werden (54). Demnach wirken diese Verbindungen durch Herabsetzung der dem Löslichkeitsprodukt des Silberbromids entsprechenden Silberionenkonzentration, worauf auch die Wirkung von Kaliumbromid zum Teil beruht.

Diese Beobachtung erklärt jedoch nicht die Wirkungsweise aller Stabilisatoren, denn einige verhalten sich gerade entgegengesetzt. Darum kam mit der sogenannten Umhüllungstheorie eine weitere Annahme dazu, nämlich, daß der Stabilisator durch chemische oder physikalische Adsorption am Silberbromidkorn dieses umhüllt und dadurch vor weiteren Veränderungen durch Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium schützt. Gestützt wird diese Hypothese durch experimentelle Befunde, die einen Zusammenhang zwischen klarhaltender Wirkung in der Emulsion, der Hemmwirkung auf die Ostwald-Reifung, der Bildung von Silbersalzen und der Adsorption an Silberbromid bei Benztriazol und 1-Phenyl-5-Mercaptotetrazol zeigten. Dagegen entspricht das Verhalten von Benztriazol-5-carbonsäure und Benztriazol-5-sulfosäure nicht den Erwartungen nach dieser Hypothese.

Die Stabilisierung von Silberbromid-Emulsionen wird also nach heutigen Kenntnissen durch Umhüllung der kolloidalen Silberbromidteilchen und durch Bindung freier Silberionen erzielt.

Die üblichen Stabilisatoren waren für unsere Emulsionen nicht zu gebrauchen, da in diesen keine unlöslichen Silbersalze vorlagen. In diesem Falle sollten ja gerade Silberionen durch Belichtung an Zinkoxyd adsorbiert und reduziert werden. Wir versuchten daher die Silberionen durch Überführung in ein lösliches Komplexsalz, nämlich Natriumdisulfitoargentat, zu stabilisieren, wodurch zwar größere Haltbarkeit der Schichten erzielt werden konnte, aber eine beträchtliche Abnahme der Lichtempfindlichkeit in Kauf genommen werden mußte. Die verbleibende Restempfindlichkeit scheint nicht allein von der Komplexstärke bestimmt

zu werden. Aus den Komplexbildungskonstanten der Silberkomplexe mit Cyanid, Thiosulfat und Sulfit (56) berechnen sich für unsere Emulsionen folgende Konzentrationen an freien Silberionen bei Zusatz von



Die größte Empfindlichkeit sollte demnach bei Verwendung von Sulfit als Komplexbildner und Stabilisator verbleiben, wie wir auch feststellen konnten (vgl.S. 27). Die geringste Empfindlichkeit sollte sich bei Zusatz von Cyanidsalz ergeben, wogegen experimentell nach Zusatz von Natriumthiosulfat keine Schwärzung mehr beobachtet werden konnte und mit dem Cyanidkomplex eine geringe Restempfindlichkeit erhalten blieb. Diese graduellen Unterschiede der Lichtempfindlichkeit können durch andere Faktoren, wie z.B. durch den Umhüllungsgrad des Ag^+ -Zentralions, die Ladung des Komplexes oder die unterschiedliche Alkalität der Zusätze, hervorgerufen werden.

5. Vorgänge bei Belichtung der Schichten - Entstehung des latenten Bildes.

Wir gebrauchen die Vorstellungen vom Reaktionsablauf in wäßriger Suspension und dessen Beeinflussung durch organische Zusätze (vgl. S.60-74), um uns ein Bild zu machen von den Umsetzungen in den Emulsionsschichten, die unter der Einwirkung von Licht zur Bildung von Entwicklungskeimen des latenten Bildes führen. Die Elementarprozesse, ausgelöst durch Belichtung einer Suspension

von Zinkoxyd in wäßriger Silbersalzlösung, werden zum Teil auch in den getrockneten Emulsionsschichten stattfinden. Doch müssen die Unterschiede in den Reaktionsbedingungen berücksichtigt werden. Die wesentlichsten sind: viel geringere Wassermenge und höhere Konzentration der gelösten Salze, ferner die Gegenwart eines leicht oxydierbaren Bindemittels in den Emulsionsschichten, dessen Micellen die gelösten und festen Stoffe und einen Rest an Wasser umschließen. Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen ergeben sich die folgenden Vorstellungen von der Entstehung des latenten Bildes:

Beim Trocknen des Gels scheidet sich neben dem festen Zinkoxyd infolge Konzentrationserhöhung auch Silbersalz in Kriställchen ab, die sich zum Teil mit den Zinkoxydkriställchen in Kontakt befinden oder nahe genug sind, daß bei Belichtung Silberionen zum Zinkoxyd diffundieren können. Doch wird der Austausch von Zinkionen gegen Silberionen an der Oberfläche des Zinkoxyds wegen der kurzen Belichtungszeit und der relativ geringen Beweglichkeit der Ionen nur in geringerem Umfange stattfinden, als dies bei Belichtung der wäßrigen Suspension der Fall war. Zur Entstehung eines latenten Bildes ist auch nur die Reduktion eines ganz geringen Bruchteils der Silberionen nötig.

Bei Verwendung eines Komplexbildners zur Stabilisierung liegen nur noch sehr wenige Silberionen ohne schützende Ligandenhülle vor (bei Zusatz von 1 m Na_2SO_3 zur Emulsion jedes 10^8 te Silberatom, das entspricht einer Konzentration an Silberionen in der getrockneten Emulsion von $c_{\text{Ag}^+} = 10^{-8}$ Mol/l). Daher müssen wir annehmen, daß auch das Komplexsalz des Silbers an der Reaktion teilnimmt, allerdings infolge der räumlichen Behinderung durch

die Ligandenhülle und deren abstoßender Wirkung auf negative Elektronen nur in viel selteneren Fällen als Silberverbindungen ohne negativ geladene Hülle. Die Aktivierungsenergie für den Elektronenübergang zum Zentralion ist größer als die der Elektronenaufnahme bei aquotisierten Silberionen. Die unmittelbare Wirkung im Zinkoxyd absorbiert Lichtquanten ist ganz ähnlich den Vorgängen, wie sie für die Belichtung einer wäßrigen Suspension angenommen wurden:

Durch Absorption von Lichtquanten werden Elektronen im Zinkoxydkristall angeregt, ins Leitungsband gehoben und können durch Wanderung zu adsorbierten Silberionen gelangen und diese reduzieren. Der weitaus größte Teil der angeregten Elektronen bleibt jedoch an anderen Acceptorstellen (vgl. nächsten Abschnitt) im Zinkoxydgitter haften oder fällt wieder auf das ursprünglich besetzte Energieniveau zurück.

Der Mangel an Elektronen im Valenzband des Zinkoxyds führt zur Abspaltung von H^+ -Ionen an der Oberfläche, welche auch nach der Trocknung an der Luft noch Wasser gebunden hält. Durch die ZnO^- -Gruppen werden Silberionen aus der Umgebung angezogen und unter Salzbildung gebunden. Ist deren Zahl groß genug, so findet Umlagerung zu Silberoxyd statt. Dauert die Belichtung an, so werden weiterhin bewegliche Photoelektronen eingefangen. Die entstehenden Silberatome, vor allem an den Berührungspunkten von Zinkoxyd und Silbersalz, vereinigen sich und wachsen zu Entwicklungskeimen von kolloidalem, metallischem Silber an. Solche Keime werden auch durch die reduzierende Wirkung der Gelatine infolge der Lichtabsorption gemäß Abb. 22 gebildet, aber bei Stabilisierung der Silberionen durch Komplexbildung

mit Sulfitionen nur in sehr geringer Zahl. Andere Entwicklungskeime sind nicht anzunehmen.

Entsprechend der Wirkung organischer Zusätze zu den wäßrigen Zinkoxyd-Suspensionen, welche die Reduktion von Silberionen an Zinkoxyd bei Belichtung beschleunigen, kann angenommen werden, daß auch die Gelatine in gleicher Weise wirkt. Sie gibt Elektronen an belichtete Zinkoxydkörner ab und erleichtert damit die Reduktion von Silberionen. Sauerstoffentwicklung ist bei Anwesenheit organischer Bindemittel nicht zu erwarten. Freiwerdende Sauerstoffatome würden, ähnlich den Bromatomen in Silberbromid-Emulsionen, mit der Gelatine eine Verbindung eingehen.

Die empfindlichkeitssteigernde Wirkung der Gelatine konnte nicht geprüft werden, da vergleichende Empfindlichkeitsmessungen an bindemittelfreien Schichten und Emulsionsschichten wegen der großen Unterschiede in der Schichtdicke nicht sinnvoll erschienen.

6. Einfluß der Dotierung von Zinkoxyd auf die Schwärzung.

Die Wirkung von Änderungen im elektronischen Aufbau des Zinkoxyds durch Dotierung mit ein- und dreiwertigen Ionen soll in diesem Abschnitt eingehend besprochen werden, da sie von besonderer Bedeutung ist für die Beurteilung der Elementarprozesse im Zinkoxyd und an dessen Oberfläche bei Belichtung. Ein Einfluß der Dotierung von Zinkoxyd auf die erzielte Schwärzung konnte sowohl an bindemittelfreien Zinkoxydschichten, als auch an Emulsionen mit dotierten Zinkoxydpräparaten festgestellt werden. Dabei zeigte sich, daß der Reduktionsprozeß umso schneller verläuft, die Schwärzung umso kräftiger wird, je mehr Elektronen-

donatoren und je weniger Elektronenakzeptoren im Gitter des Zinkoxyds eingebaut sind. Dieser Effekt konnte an Emulsions-schichten beobachtet werden, welche durch Dauerbelichtung aus-kopiert wurden und auch an solchen, welche nach kürzerer Be-lichtung entwickelt wurden (vgl. S. 38 ff). Die Besprechung dieser Erscheinungen führt zu einer näheren Betrachtung des Anregungs-mechanismus von Elektronen im Zinkoxydkristall durch Belichtung. Die Beobachtungen zeigen, daß die eingebauten Donatoren bzw. Acceptoren von Einfluß auf die Konzentration der freien Photo-elektronen im Leitungsband sind.

Da die verwendeten Lichtquellen ein Spektrum von sichtbarem Licht mit infrarotem und ultraviolettem Anteil ausstrahlten, blieb zu-nächst die Frage offen, in welchem Bereich sich die wirksamen Wellenlängen befanden. Bei Belichtung durch ein Verlaufbandfilter (vgl. S. 48) wurde hauptsächlich am kurzwelligen Ende des sicht-baren Spektrums, also im Violett, Schwärzung beobachtet. Durch Auflegen von Glasplatten während der Belichtung (vgl. Abb. 7b) stellten wir fest, daß die Wirkung des Lichtes durch Glas, dessen Absorption etwa bei 350 nm beginnt und bei 300 nm einen Wert von 90% erreicht (20), nur sehr wenig geschwächt wurde. Doch ist zu berücksichtigen, daß die ausgesandte Strahlung einer Glühfaden-lampe von 100 W nur unbedeutende Anteile im kürzeren Ultraviolett enthält. Die Reduktion von Silberionen wurde also unter den gegebenen Bedingungen in der Hauptsache durch Lichtquanten der Wellenlängen zwischen 400 und 350 nm (entsprechend einer Energie von 3,1 bis 3,5 eV) erzielt, in welchem Bereich gemäß Abb. 22, Kurve III, die langwellige Absorptionskante des Zinkoxyds liegt ($3,2 \text{ eV} \triangleq 387 \text{ nm}$).

Durch Absorption im Bereich der Grundgitterabsorption können Elektronenübergänge aus dem Valenzband direkt ins Leitungsband erfolgen. Die Energie der Lichtquanten im langwelligen Ausläufer der Grundgitterabsorption reicht jedoch gerade aus, um Elektronen aus dem Valenzband in relativ dicht unter dem Leitungsband liegende Donatortermine zu befördern (57), von wo aus sie durch Zufuhr thermischer Energie oder Absorption energieärmer Lichtquanten des Ultrarot ins Leitungsband gelangen können. Nach Mollwo (58) hängt die Verteilung der eingebauten Donatoren (Gallium-Ionen) in der verbotenen Zone von deren Konzentration ab. Bei einer Konzentration von mehr als 10^{17} Atomen/ccm verbreitert sich das zunächst scharfe Niveau zu einem Störband, wie in Abb. 23 dargestellt, was gleichbedeutend mit einer Streuung der Donatortermine über einen bestimmten Bereich der verbotenen Zone ist.

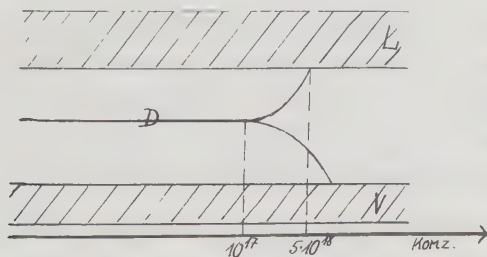


Abb. 23

Verteilung der Donatortermine in Abhängigkeit von deren Konzentration.

Dieses Störband erreicht die untere Grenze des Leitungsbandes bei einer Konzentration von etwa $5 \cdot 10^{18}$ Donatoren/ccm, d.h. zur Befreiung von Elektronen aus den höchsten Störtermen ist keine

Anregungsenergie mehr erforderlich, das Fermi-niveau liegt höher.

Bei der von uns hergestellten Dotierung mit 1 Mol% Ga_2O_3 errechnet sich eine Konzentration von etwa 10^{20} Galliumatomen pro ccm. Demnach verteilen sich deren Niveaus über die ganze Breite der verbotenen Zone.

Durch den Einbau von Galliumionen ins Zink-Teilgitter des Zinkoxyds - jedes 50. Kation ist ein Galliumion und entspricht einem Donatorterm - wird nach Seite 57f die Konzentration der quasifreien Elektronen im Leitungsband erhöht, das Fermi-niveau wird angehoben. Das Umgekehrte geschieht beim Einbau von Lithiumionen: das Fermi-niveau sinkt, die Konzentration der freien Elektronen im Leitungsband wird erniedrigt und gleichzeitig eine große Zahl von Elektronen-Akzeptoren geschaffen.

Bei Belichtung erfolgt nach obigen Ausführungen die Anregung von Elektronen hauptsächlich durch Absorption im Bereich der Grundgitterabsorption von Zinkoxyd im nahen Ultraviolett, wodurch Übergänge vom Valenzband ins Leitungsband direkt möglich sind. Doch werden durch Absorption im langwelligen Ausläufer der Grundgitterabsorption zusätzlich Elektronen über die Zwischenstufe der Donatortermine ins Leitungsband gelangen. Im Gallium-dotierten Zinkoxyd, welches eine größere Zahl von Donatoren enthält, wird die Konzentration der freien Elektronen im Leitungsband um diesen letzteren Betrag größer sein als im undotierten Zinkoxyd. Die Wahrscheinlichkeit, daß Elektronen von adsorbierten Silberionen eingefangen werden, ist aber umso höher, je größer ihre Konzentration im Leitungsband ist. Also ist bei Verwendung von Gallium-dotiertem Zinkoxyd größere Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten

als mit undotiertem Zinkoxyd. Durch Dotierung mit Lithiumoxyd werden die wenigen im undotierten Zinkoxyd vorhandenen Donatoren geleert und die Anregung von Elektronen erfolgt fast nur durch die Absorption im Bereich der Grundgitterabsorption. Die zahlreichen Elektronenfallen fangen Elektronen aus dem Leitungsband ein, ehe diese an die Oberfläche gelangen und dort adsorbierte Silberionen zu Silberatomen reduzieren können. Der Übergang aus den Elektronenfallen in den Grundzustand erfolgt entweder unter Aussendung von Fluoreszenzstrahlung oder strahlungslos unter Anregung der Gitterschwingung. Die zu erwartende Reaktionsgeschwindigkeit ist also kleiner als bei Verwendung undotierten Zinkoxyds.

Dieses Verhalten konnte experimentell nachgewiesen werden, sowohl bei Durchführung der Reaktion in wäßriger Suspension (20), als auch bei Belichtung von Schichten mit dotierten Zinkoxyd-Präparaten. Für diese gilt, gleiche Belichtungszeit und äußere Bedingungen vorausgesetzt: leichte Zunahme der Schwärzung bei Verwendung von Zinkoxyd, welches durch Dotierung mit Galliumoxyd aktiviert wurde, im Vergleich zu Schichten mit undotiertem Zinkoxyd, und nur geringe Schwärzung bei den Schichten mit Lithiumdotiertem Zinkoxyd.

7. Die Vorgänge bei Entwicklung und Fixierung der Schichten.

Wir gehen von den heutigen Vorstellungen über die Entwicklung photographischer Silberhalogenidemulsionen aus: Das Silberbromidkorn der photographischen Schicht besteht aus 10^8 bis 10^{10} Ionenpaaren AgBr . Die Entwicklungskeime des latenten Bildes setzen sich nur aus einer geringen Anzahl von Atomen zusammen. Bei der Entwicklung kann jedoch das ganze Korn reduziert werden. Das

entspricht einer Verstärkung um den Faktor 10^8 bis 10^9 .

Die heute gebräuchlichen Entwickler enthalten meist Natriumsulfid oder ein anderes Lösungsmittel für Silbersalze; daher findet neben der chemischen Entwicklung mehr oder weniger auch physikalische Entwicklung statt.

Die chemische Entwicklung besteht in der bevorzugten Reduktion derjenigen Silberhalogenidkörner, welche Entwicklungskeime enthalten, durch das reduzierende Agens der Entwicklerlösung. Sie beginnt an den oberflächennahen Belichtungskeimen, die groß genug sind, um als Entwicklungszentren zu wirken, und schreitet nach der Kornmitte fort. Dabei bilden sich an der Oberfläche des Kornes faserartige Auswüchse von metallischem Silber, bis das ganze Korn in ein Knäuel von lockeren Fäden übergeführt ist.

Im Innern des Kornes ist der Entwicklungsvorgang von ähnlichen Prozessen begleitet, wie die Entstehung des latenten Bildes: Durch Elektronenübergang vom Reduktionsmittel der Entwicklerlösung (Hydrochinon, Amidol, Metol, Resorcin usw.) auf äußere Belichtungskeime, die mit der Lösung in Kontakt stehen, werden diese negativ aufgeladen und ziehen aus dem Korninneren Silberionen an, welche, wenn sie sich auf Zwischengitterplätzen befinden, eine beträchtliche Ionenbeweglichkeit aufweisen. (Bei Entstehung der Belichtungszentren sind es negative F-Zentren oder S^{2-} -Ionen, welche abwechselnd Silberionen und Photoelektronen einfangen.) Die Reduktion des Silberions ist verbunden mit der Anlagerung an das Entwicklungszentrum. Auf diese Weise bilden sich bei chemischer Entwicklung Auswüchse von Silberfäden am Korn, denn die Abscheidung des metallischen Silbers erfolgt auf der dem Korninnern zugelegenen Seite der Entwicklungskeime.

Zwischengitterionen werden durch Einstellung des Fehlorderungs-gleichgewichtes ständig nachgebildet und der Prozeß wiederholt sich solange, bis das ganze Korn reduziert ist. Die Bromionen gehen in die Entwicklerlösung.

Natriumsulfit oder ähnliche Zusätze bewirken langsam die Auflösung der Silberbromidkörnchen, wodurch nach einiger Zeit auch innere Belichtungskeime der Entwicklung zugänglich werden. Gleichzeitig nimmt die Konzentration an gelösten Silbersalzen zu und mit ihr der Einfluß der sogenannten physikalischen Entwicklung. Der wesentliche Unterschied besteht nämlich darin, daß bei physikalischer Entwicklung Silberionen aus der Entwicklerlösung angelagert und reduziert werden. Da die Silberionen aus verschiedenen Richtungen zur Keimoberfläche diffundieren und die Anlagerung an allen freien Punkten der Oberfläche erfolgen kann, entsteht bei physikalischer Entwicklung Silber in kompakter Form.

Nach der Theorie von Gurney und Mott (59), welche die Entwicklung als Elektrodenvorgang betrachtet, liegt das Energieniveau des Elektrons im adsorbierten Entwicklerion über dem höchsten besetzten Niveau des Silbermetalls. Wenn daher ein Entwicklerion in Kontakt mit den Silberkeimen kommt, gibt es ein Elektron ab. Das dadurch negativ aufgeladene Entwicklungszentrum zieht Silberionen an - bei chemischer Entwicklung Zwischengitterionen aus dem Korninnern, bei physikalischer Entwicklung Silberionen aus der Lösung - und entlädt diese. Die Lösung eines physikalischen Entwicklers (vgl.S.14) scheidet langsam Silber aus, und zwar vorzugsweise an bereits vorhandenen Silberkeimen. Deren katalytische Wirkung ist umso stärker, je größer die Keime sind. Das Reduktionsmittel der Entwicklerlösung liefert Elektronen an die Keime,

während an der Oberfläche adsorbierte Silberionen entladen werden. Die Silberkeime des latenten Bildes, deren Bildung im vorhergehenden Abschnitt behandelt wurde, wirken als Initialbeschleuniger auf die Reaktion zwischen Entwickler und Silberion, da an ihnen die Keimbildungsenergie nicht mehr aufgebracht werden muß. Die Aktivierungsenergie für den Übergang des Elektrons vom Reduktionsmittel zum Silberkeim und von diesem zum adsorbierten Silberion ist geringer, als für die direkte Reduktion von Silberionen in Lösung ohne die Mitwirkung eines katalytisch wirkenden Keimes.

Die Unterschiede in der Wirkungsweise eines chemischen Entwicklers mit Hydrochinon und der in dieser Arbeit verwendeten physikalischen Entwicklerlösung (s.S.16) zeigt Abb. 24 am Beispiel eines der üblichen Vergrößerungspapiere mit AgBr-Emulsion, wie es im Handel erhältlich ist. Zwei Proben wurden durch das schon anderweitig benutzte Interferenz-Verlaufbandfilter der Fa. Schott und Gen., Type B60, mit einer 100 W Glühlampe belichtet. Während aber zur üblichen Entwicklung im Hydrochinon-Entwickler eine kurze Momentbelichtung (ca. 1/10 sec.) genügte (Abb. 24a), mußte vor Entwicklung mit physikalischem Entwickler 10 Sekunden lang belichtet werden, um ein deutliches, rotbraun gefärbtes Bild zu erhalten (Abb. 24b). Die Entwicklungszeit betrug im physikalischen Entwickler ebenfalls ein Vielfaches (5 Min.) von der im chemischen Entwickler benötigten Zeit (1 Min.). Das erhaltene Bild gleicht den unter ähnlichen Bedingungen (Belichtungs- und Entwicklungszeit!) mit unseren Emulsionen gewonnenen Bildern (vgl. Abb. 15, 16, 17). Das Empfindlichkeitsmaximum im Grün ist nur schwach ausgeprägt. Die Unschärfe dürfte durch Streulicht hervorgerufen werden, welches sich infolge der langen

Belichtungszeit bemerkbar macht. Die Notwendigkeit einer langen Belichtungszeit (ca. 100 fach) weist darauf hin, daß zur physikalischen Entwicklung relativ große Entwicklungskeime von photolytischem Silber nötig sind. Der Verstärkungsfaktor ist dementsprechend kleiner und dürfte nur etwa 10^3 bis 10^5 betragen.



Abb. 24a

Chemische Entwicklung



Abb. 24b

Physikalische Entwicklung

Der Unterschied zwischen chemischer und physikalischer Entwicklung einer Bromsilber-Emulsion.

Das Redoxpotential eines physikalischen Entwicklers ist viel kleiner als das eines chemischen Entwicklers, doch konnte dieses wegen der geringen Haltbarkeit der Entwicklerlösung und vor allem

wegen der leichten Reduzierbarkeit der Silbersalze in den Emulsionsschichten nicht größer gewählt werden. Entwickler mit kräftiger reduzierender Wirkung sind nur für Emulsionen geeignet, welche Silberionen in Form einer festen, in Wasser unlöslichen Verbindung, wie AgBr, enthalten. Da die zu dieser Arbeit benutzten Emulsionen nur lösliche Silbersalze und keine entwicklungsfähigen Körner enthielten, war die Verstärkung des latenten Bildes nur durch physikalische Entwicklung möglich. Die Reaktionsschritte des Entwicklungsvorganges wurden oben ausführlich erörtert. Anstelle von gelöstem Silbersalz enthielt der verwendete Entwickler (vgl.S.16) Quecksilbersalz, wodurch größere Stabilität der Lösung und geringere Schleierbildung bei Entwicklung der Platten erzielt wurde. Da schon im Entwicklerbad infolge des hohen Gehaltes an Natriumsulfit die Platten weitgehend fixiert wurden, ist anzunehmen, daß neben Quecksilberionen auch Silberionen an den Entwicklungszentren angelagert und reduziert wurden.

Wie bereits festgestellt, wirken vor allem die größeren Keime katalytisch auf den Reduktionsprozeß. Daher wuchsen bei der Entwicklung bevorzugt die an der Zinkoxyd-Oberfläche durch Belichtung gebildeten größeren Silberkeime und bedeckten die weißen Zinkoxydkörner mit einem schwarzen, metallischen Überzug, während die in der Gelatine verteilten, kleinen Schleierkeime lediglich zu Teilchen von kolloidaler Größe verstärkt wurden.

Daß wirklich Silberkeime vorhanden sein mußten und nicht etwa Reaktionen der Entwicklerlösung mit Bestandteilen der Emulsion zur Verschleierung führten, zeigten Blindversuche mit einer Emulsion ohne Silberzusatz. Diese Platten blieben im Entwickler

völlig weiß. Auch unbelichtete Platten wurden im Entwickler erst nach längerer Einwirkungszeit langsam grau gefärbt.

Im Fixierbad, welches neben einer kleinen Menge Na_2SO_3 hauptsächlich Natriumthiosulfat enthielt (vgl. S. 13), wurden die restlichen Silberionen unter Überführung in den stabileren Thiosulfat-Komplex aus den Schichten gelöst.

8. Die spektrale Empfindlichkeit der Platten und Versuche, die Emulsionen zu sensibilisieren.

Die Schwärzung einer photographischen Schicht ist definiert als der Logarithmus des Quotienten von einfallender und durchgelassener Lichtintensität: $S = \log \frac{I_0}{I}$. Je mehr Silberkörner enthalten sind, desto größer ist die Lichtabsorption, also die Schwärzung, umso geringer ist die Durchlässigkeit. Die absolute Empfindlichkeit einer Schicht wird angegeben durch die Strahlungsenergie, welche die Schwärzung 0,1 erzeugt. Uns interessierte jedoch in erster Linie die relative spektrale Empfindlichkeit, d.h. die Unterschiede in der Empfindlichkeit gegen verschiedene Wellenlängenbereiche.

Bei unsensibilisierten Silberbromidemulsionen wird die spektrale Empfindlichkeit hauptsächlich von dem Absorptionsvermögen des schwach gelb gefärbten Silberbromids bestimmt und fällt zwischen 5 000 und 6 000 Å auf sehr geringe Werte ab. Die Absorptionsbande des Silberbromids reicht bis ins blaue Spektralgebiet, die des ungefärbten Zinkoxyds bis nahe an die Grenze von ultraviolett und sichtbarem Gebiet, wie aus Abb. 10, Kurve II ersichtlich. Die Empfindlichkeit der Emulsion reicht aber in beiden Fällen etwas weiter ins langwellige Gebiet, bei unseren Emulsionen mit Zinkoxyd bis ins Blau (Abb. 15a). Diese Erscheinung

dürfte bei Silberbromid und auch bei Zinkoxyd auf Fehlstellen im Kristallbau, auf die Absorption über dem Grundniveau liegender Elektronenzustände (= Donatoren) zurückzuführen sein. Die Energie der Lichtquanten im langwelligen Ausläufer der Grundgitterabsorption reicht gerade aus, Elektronen von Sauerstoff-Gitterionen mit höherer potentieller Energie, wie sie an allen Gitterversetzungen, inneren und äußeren Oberflächen, Kationenleerstellen usw. vorliegen, durch inneren Photoeffekt abzutrennen und ins Leitungsband zu befördern. Im langwelligen Gebiet ($\lambda=4\ 500\ \text{\AA}$) sinkt die Empfindlichkeit sehr stark ab und verschwindet im rot praktisch völlig, wie an Abb. 15a, linke Seite, zu erkennen ist. Der Versuch, die Emulsionen durch Zusatz von organischen Farbstoffen zu sensibilisieren, schien aufgrund der Untersuchungen Terenins (s.S. 47 f.) erfolgversprechend. Die Sensibilisierung von Zinkoxyd in der Emulsion sollte in ähnlicher Weise möglich sein, wie die von Silberbromid. In beiden Fällen ist der gleiche Mechanismus der Energieübertragung vom Sensibilisator zum Halbleiter anzunehmen, wobei an die Stelle von Silberbromid in unseren Schichten Zinkoxyd tritt, welches wie Silberbromid Frenkel-Fehlordnung aufweist. Doch besteht ein wichtiger Unterschied in der Breite der "verbotenen Zone", dem Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband, der im Zinkoxyd 3,2 eV, im Silberbromid nur 3,0 eV beträgt. Auch die Art und die Verteilung der Gitterstörungen, der Donator- und Acceptorterme, welche in der verbotenen Zone liegen (vgl. S.53 und 85) ist von Natur aus verschieden. Außerdem ist die Entstehung des latenten Bildes von anderen Elementarprozessen begleitet und die Lage und Zusammensetzung der Bildkeime entspricht in unseren Emulsionen nicht der

in Silberhalogenidemulsionen. Die Entwicklungskeime entstehen im einen Falle an der Oberfläche des Zinkoxyds durch Reduktion und Zusammenlagerung von Silberionen bzw. -atomen, in Silberhaloidemulsionen stellen sie größere Störzentren im Kristallgitter des Halbleiters dar und enthalten nicht nur metallisches Silber, sondern oft auch Schwefelatome.

Deshalb ist nicht zu erwarten, daß alle in der photographischen Praxis brauchbaren Sensibilisatoren auch an Zinkoxyd sensibilisierend wirken. Wir verwendeten daher in erster Linie die von Terenin in der erwähnten Veröffentlichung (32) als wirksam bezeichneten Farbstoffe und Farbstoffgruppen, wie Triphenylmethan- und Cyaninfarbstoffe.

Damit ein Farbstoff als Sensibilisator wirken kann, müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein: Der Farbstoff muß vor allem an dem zu sensibilisierenden Träger in bestimmter Weise adsorbiert werden. Die Adsorptionswärme guter Sensibilisatoren an AgBr beträgt nach Scheibe und Mitarbeiter (60) um 10 bis 12 kcal/Mol, bei Farbstoffen ähnlichen Baus, aber nichtplanarer Struktur, welche geringere oder sogar desensibilisierende Wirkung zeigen, um 7 kcal/Mol. Die Adsorptionskräfte seien teils elektrostatischer Natur, teils van der Waals-Kräfte infolge Polarisierung der π -Elektronenwolken. Die nicht ebenen Farbstoffmoleküle sollen aus räumlichen Gründen weniger stark adsorbiert werden, da sich nur geringere van der Waals-Kräfte ausbilden können. Die Absorption des Farbstoffs muß ferner ein erlaubter Übergang sein, d.h. sie muß relativ hoch sein und die absorbierte Quantenenergie muß auf das Adsorbens übertragen werden. Für den Mechanismus der Energieübertragung werden

zur Zeit noch die verschiedensten Theorien diskutiert (60,61, 62). Z.B. wird die Anregung der Gitterschwingung durch das angeregte Farbstoffmolekül, die Speicherung der Quantenenergie im Farbstoff und deren Abgabe an schwingende Ionen in einem günstigen Zeitpunkt, der Übergang eines angeregten Elektrons ins Leitungsband des Kristalls und Regeneration des ionisierten Farbstoffmoleküls infolge Fehlstellenwanderung im Silberbromid, sowie Energieübertragung durch Excitonenwanderung und Ionisierung von Gitterfehlstellen in Erwägung gezogen.

Nach neuerer Ansicht von Scheibe (63) erfolgt die Übertragung der im Farbstoffmolekül absorbierten Quantenenergie durch Resonanz mit Donatorstellen geeigneter Höhe, wahrscheinlich Bromionen an der Oberfläche. Diese senden mit der ihnen strahlungslos übertragenen Energie ein Elektron ins Leitungsband, welches die Keimbildung im Silberbromidkorn einleitet. Demnach ist die Frage müßig, ob ein Elektron vom angeregten Farbstoffmolekül ins Leitungsband des Silberbromids übergeht und gleichzeitig ein Elektron von einer Donatorstelle zum Farbstoff, oder ob infolge Energieübertragung der Elektronenübergang vom Donatoratom direkt ins Leitungsband des Silberbromids erfolgt, da der Unterschied zwischen dem Resonanzmechanismus und der Annahme eines Elektronenübergangs wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen verschwindet.

Diesen Theorien zufolge sollte auch die Sensibilisierung von Zinkoxyd durch organische Farbstoffe prinzipiell möglich sein, was durch Messung der Photoleitfähigkeit von angefärbtem Zinkoxyd (32) auch bestätigt wurde. Aber zur Sensibilisierung von Zinkoxyd in wässriger Emulsion muß eine Reihe zusätzlicher

Bedingungen erfüllt sein, welche durch die Einwirkung der Emulsionsbestandteile auf das System Zinkoxyd - Farbstoff gegeben sind: Der Farbstoff darf keine Silbersalze bilden oder reduzierende Wirkung auf Silberionen ausüben und nicht in Reaktion mit Sulfitionen oder anderen Bestandteilen der Emulsion treten. Ferner muß die Adsorption an Zinkoxyd so erfolgen, dass der Farbstoff auch in wäßriger Emulsion haften bleibt. Die Bindung soll andererseits auch nicht zu fest sein, wie z.B. bei Bildung von Farblacken, da in diesem Falle keine Energieübertragung möglich ist und alle anderen Ionen von der Oberfläche verdrängt werden. Diese Gründe führten dazu, dass keiner der zur Verfügung stehenden Farbstoffe in der gewünschten Weise - durch Übertragung der absorbierten Quantenenergie auf Zinkoxyd - als Sensibilisator wirkte, ausser vielleicht in den beiden Fällen, bei Verwendung eines roten und eines blauen Cyaninfarbstoffes, wo jedoch auch in ZnO-freien Schichten Sensibilisierung im betreffenden Spektralgebiet nachzuweisen war.

V. Schluß

Diese Ausführungen zeigen die Möglichkeiten und Grenzen der Verwendung von Zinkoxyd als Photosensibilisator für lichtempfindliche Schichten. Dass die Reduktion der Silberionen bei Belichtung in der Hauptsache an der Oberfläche des Zinkoxyds erfolgt, beweisen verschiedene Beobachtungen:

1. Bei Einhaltung bestimmter Herstellungsbedingungen war die Bildschwärzung nur bei Betrachtung im auffallenden Licht zu sehen, dagegen nicht im durchfallenden Licht. Silberkörnchen, welche an der Oberfläche der Zinkoxydkörner liegen, können von diesen nicht unterschieden werden, wenn man die Platte gegen das Licht hält.
2. Verwendung von dotiertem Zinkoxyd ergab entsprechend der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit in wässriger Suspension abgestufte Schwärzungsgrade.
3. Wurde Zinkoxyd durch Magnesiumoxyd oder "ZnO transparent" (=basisches Zinkkarbonat) ersetzt, so entstanden bei gleicher Belichtungszeit keine Entwicklungskeime.
4. Die spektrale Empfindlichkeit erstreckte sich hauptsächlich auf den Bereich der Grundgitterabsorption von Zinkoxyd und auf das langwellige Ende derselben.
5. Die Bedeckung der Oberfläche des Zinkoxyds durch Adsorption von Farbstoffen, besonders bei Bildung von Farbblacken, bewirkte geringere Lichtempfindlichkeit der Schichten.

Ein Vergleich der Eigenschaften dieser Emulsionen mit Silberhalogenidemulsionen läßt Nachteile und auch einige Vorzüge erkennen. Schwierigkeiten bereitete vor allem die Unbeständigkeit des Systems Gelatine-Silbernitrat und die Lichtabsorption der Gelatine

im nahen Ultraviolett. Auch Polyvinylalkohol zeigte als Bindemittel ein ähnliches Verhalten. Stabilisierung der Emulsionen gelang für einen begrenzten Zeitraum durch Überführung der Silberionen in lösliche Komplexsalze; doch mußte damit eine Minderung der Lichtempfindlichkeit in Kauf genommen werden. Ein Nachteil ist auch die große Empfindlichkeit der Emulsionen gegenüber Reduktionsmitteln. Daher mußte die Entwicklung sehr schonend und langsam erfolgen, um Silberabscheidung an unbelichteten Stellen zu vermeiden. Das Verfahren der physikalischen Entwicklung, welches wegen des Fehlens entwicklungsfähiger Körner angewandt werden muß, ist der chemischen Entwicklung in verschiedenen Punkten unterlegen: in der Geschwindigkeit des Entwicklungsprozesses, in der Vermeidung von Entwicklungsschleiern und in der Haltbarkeit der Entwicklerlösung. Auch der höhere Preis der Entwicklerlösung wird dazu beigetragen haben, daß physikalische Entwickler in der Praxis kaum noch Verwendung finden.

Den Emulsionen ist ferner eigentümlich der Gehalt an kristallinem, undurchsichtigem Feststoff, mit relativ großen Körnern, worin sie sich von den kolloidalen, durchscheinenden Silberhaloide-mulsionen unterscheiden.

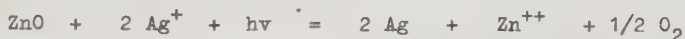
Für bestimmte Zwecke, bei welchen diese Eigentümlichkeiten ausgenutzt werden, ist die Verwendung der Emulsionen mit Zinkoxyd durchaus möglich. So können z.B. Abbildungen erzeugt werden, welche an einem Fenster nur von außen sichtbar sind. Auch für ein Reproduktionsverfahren, bei welchem die Belichtungszeit keine entscheidende Rolle spielt, kann diese Art von lichtempfindlichen Schichten nach einigen technischen Verbesserungen und Ände-

rungen geeignet sein.

Eine Steigerung der Empfindlichkeit und der Stabilität dürfte durch eine enge Bindung der zu reduzierenden Silberverbindung an das katalytisch wirkende Zinkoxyd zu erwarten sein. Wir denken dabei an die chemische Fällung von Silberoxyd auf Zinkoxyd vor Zugabe zur Gelatinelösung, an die gemeinsame Fällung von Zinkhydroxyd und Silberoxyd und nachfolgende Entwässerung, so dass sich Silberionen auch im Innern des Zinkoxydkristalls befinden und wie die eingebauten Lithiumionen als Elektronenfallen fungieren, oder an Färbung des Zinkoxyds durch Einbau verschiedener Metallatome, wodurch die Sensibilisierung mit organischen Farbstoffen umgangen werden könnte. Besonders aussichtsreich scheint der Versuch, die Silbersalze durch andere Metallsalze, etwa Kupfer, Quecksilber oder Bleiverbindungen, zu ersetzen. Damit ließe sich hauptsächlich eine Erhöhung der Haltbarkeit und eine Verbilligung der Herstellungskosten erreichen. Die Entwicklung auf trockenem Wege, z.B. durch Einwirkung von Metaldampf, erscheint ebenfalls vorteilhaft.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde die Frage untersucht, ob Zinkoxyd aufgrund seiner besonders großen photokatalytischen Aktivität geeignet ist, in lichtempfindlichen Schichten als Photokatalysator zu wirken. Die Grundlage hierfür bildete die Reduktionswirkung von belichtetem Zinkoxyd auf Silbersalze nach der Gleichung:



Das auf diese Art entstehende elementare Silber sollte nach unseren Vorstellungen an den belichteten Stellen entwicklungsfähige Keime bilden, also ein latentes Bild aufbauen, welches mittels physikalischer Entwicklung sichtbar gemacht werden kann. Die Bildung gasförmigen Sauerstoffs erfolgt nach vorangegangenen Untersuchungen nur bei Ausschluß oxydierbarer, organischer Substanzen, war also in Schichten mit einem organischen Bindemittel nicht zu erwarten.

Aus Silbersalzlösung, verschieden präparierten Proben von Zinkoxyd, Gelatine als Bindemittel und Natriumsulfit zur Stabilisierung der Silberionen wurden Emulsionen hergestellt, auf Glasplatten vergossen und getrocknet. Ohne Zusatz des Stabilisators war zwar die Lichtempfindlichkeit der Schichten größer, aber die Haltbarkeit der Emulsionen nur sehr gering. Zur Stabilisierung eigneten sich Sulfitonen besser als Thiosulfat- oder Cyanidionen, da eine für die Versuche ausreichende Beständigkeit der Emulsionen erzielt wurde und - hauptsächlich wegen der größeren Dissoziationskonstante des Silber-Sulfit-Komplexes - eine größere Lichtempfindlichkeit erhalten blieb als bei Verwendung der beiden

anderen Komplexbildner.

Als Lichtquellen dienten zunächst Quecksilberlampen, deren Strahlung beträchtliche Anteile im Ultraviolett enthält, doch erwies sich der Lichtfluß einer gewöhnlichen Glühfadenlampe von 100 W als ebenso gut geeignet zur Erzeugung entwicklungsfähiger Silberkeime. Die Verstärkung dieser Bildkeime gelang am besten mit einem physikalischen Entwickler, welcher anstelle von Silbersalz Quecksilberchlorid, Natriumsulfit als Komplexbildner und Metol als reduzierendes Agens enthielt.

Zur Vermeidung von Entwicklungsschleier wurden Versuche durchgeführt (Erprobung verschiedener Entwicklerlösungen, Ersatz der Gelatine durch Polyvinylalkohol bzw. Wasserglas, Trocknung in Argonatmosphäre und Versuche, das Silbersalz auf der Oberfläche des Zinkoxyds zu fixieren), mit deren Hilfe die Ursachen der Schleierbildung erkannt werden konnten: langsame Reduktion der Silberionen während der Lagerung, bei Belichtung Entstehung von Silberkeimen infolge Absorption des Bindemittels im Ultraviolett und Silberabscheidung aus der Entwicklerlösung.

Auch mit bindemittelfreien Schichten von Zinkoxyd wurden Versuche ausgeführt, welche nach Ausbelichtung klare Ergebnisse brachten, aber auch zeigten, daß die Verstärkung der Silberkeime in wäßriger Entwicklerlösung nur bei Verwendung eines quellfähigen Einbettungsmittels möglich ist.

Nach Dotierung des Zinkoxyds mit ein- und dreiwertigen Metalloxyden konnte kleinere bzw. größere Reaktionsgeschwindigkeit, dementsprechend geringere oder stärkere Schwärzung der Schichten beobachtet werden.

Durch Kopie eines Graukeils konnten verschiedene Schwärzungsstufen

erhalten werden. Deren photometrische Messung erlaubte die graphische Darstellung von Schwärzungskurven, ähnlich denen von Silberhalogenidemulsionen, mit einem flachen Fuß (Durchhang), einem gleichmäßig ansteigenden Mittelteil und einem Sättigungswert. Die spektrale Empfindlichkeit der Emulsionen zeigte Parallelität mit dem Anstieg der Absorption des Zinkoxyds im Violett und Ultraviolett. Sensibilisierung des Zinkoxyds für das langwellige, sichtbare Gebiet mittels organischer Farbstoffe, welche an der Oberfläche adsorbiert wurden, gelang nicht.

Unter Berücksichtigung vorangegangener Untersuchungen der Reaktion von belichtetem Zinkoxyd mit Silbersalz in wäßriger Suspension und früher erschienener Arbeiten wurde ein Modell des Reaktionsmechanismus entworfen, welches die heutigen Kenntnisse der Festkörperphysik berücksichtigt und den Einfluß von organischer Substanz, sowie der Dotierung von Zinkoxyd zu verstehen erlaubt: Durch Absorption von Lichtquanten werden Elektronen unmittelbar oder über Donator-Zwischenstufen aus dem Valenzband ins Leitungsband befördert, wo sie als freie Photoelektronen sich bewegen können, bis sie ihre Anregungsenergie ans Gitter abgeben (durchschnittlich nach 10^{-8} sec.), was besonders leicht erfolgt, wenn das Elektron an Elektronenfallen (=Gitterfehlstellen) gebunden wurde. Die Photoelektronen werden zum Teil auch von an der Zinkoxyd-Oberfläche adsorbierten Silberionen eingefangen, wobei diese zu Silberatomen reduziert werden. Die Adsorption von Silberionen an der Oberfläche wird begünstigt durch den bei Belichtung auftretenden Mangel (=Defektelektronen) an Elektronen im Valenzband, welcher eine Verschiebung der negativen Ladungen von der Kristalloberfläche nach inneren Schichten bewirkt. Dadurch werden OH-Gruppen

an der Oberfläche saurer, H^+ -Ionen dissoziieren ab und die ZnO^- -Reste binden Silberionen aus der Lösung. Außerdem werden den Sauerstoffionen der zu Silberoxyd umgelagerten Oberflächenschicht Elektronen entzogen, worauf sie als freier Sauerstoff in den Gasraum entweichen. Der Einfluß oxydierbarer Substanzen besteht in der Nachlieferung von Elektronen an das durch Absorption von Lichtquanten angeregte Zinkoxyd, wobei die adsorbierten organischen Molekeln oxydiert werden. Die Bedeutung des inneren elektronischen Aufbaues des Zinkoxydkristalls für dessen katalytische Aktivität wird deutlich durch die Dotierung mit höher- oder niederwertigen Ionen: Erhöhung der Konzentration an freien Elektronen im Leitungsband des Katalysators bewirkte schnellere Reduktion der adsorbierten Silberionen, durch Schaffung von Elektronenfallen im Kristall wurde die Reaktion weitgehend verhindert. Schließlich wurden die Vorgänge bei Entwicklung und Fixierung der Schichten einer näheren Betrachtung unterzogen.

Literaturverzeichnis

- 1 Gmelins Handbuch der anorg. Chemie 32 (1924) 135
- 2 Elmore u. Tanner, J.Phys. Chem. 60/9 (1956) 1328
- 3 H.S. Taylor, Cold Spring Harbor Symposia quant.Biol. 3 (1935) 66
- 4 A. Perret, J. Chim. phys. 23 (1925) 97
- 5 Tammann, Z. anorg. Chem. 114 (1920) 151
- 6 Kohlschütter u. d'Almendra, B. 54 (1921) 1961
- 7 Winther, Z. wiss. Phot. 21 (1922) 45, 121
- 8 E. Baur u. Perret, Helv. chim. Acta 7 (1924) 910
- 9 A.K.Battacharya, N.R.Dhar, J.Indian Chem.Soc.4 (1927) 901
- 10 E.Baur u. C. Neuweiler, Helv.chim.Acta 10 (1927) 901
- 11 O.Risse, Strahlentherapie 34 (1929) 578
- 12 G.-M. Schwab u.W.Hnojewyi, Adv.Cat. IX (1956) 230
- 13 Winther, Z.wiss.Phot. 21 (1922) 168
- 14 J.McMorris u.R.G.Dickinson, J.Am.Soc. 54 (1932) 4248
- 15 D.Burk, J.phys.Chem. 31 (1927) 1338
- 16 Kraiss. Naturw. 11 (1923) 244
- 17 C.Neuweiler, Z.wiss.Phot. 25 (1928) 187
- 18 G.-M.Schwab u.A.Issidoridis, Ber. 75 (1942) 1048
- 19 G.Heiland, J.Phys.Chem.Solids, 1948, Vol.6,No.2/3, 155
- 20 S.Ehrenstorfer, Diplomarbeit München 1958
- 21 J.Block, Diss. München 1954
- 22 E.v.Angerer, Wiss.Phot. Leipzig 1939, 2. Aufl.S.9
- 23 E.v.Angerer, Wiss.Phot. Leipzig 1931, 1. Aufl.
- 24 J.M.Eder, Rezepte, Tabellen u. Arbeitsvorschriften für Photographie u. Reproduktionstechnik, 20-22.Aufl. Halle 1948 S.90
- 25 J.M.Eder, Rezepte, Tabellen usw. (wie 24) S. 76
- 26 E.v.Angerer - G.Joos. Wiss. Photographie 6. Aufl. 1956 S. 18
- 27 J.M.Eder, Rezepte, Tabellen usw. (wie 24) S. 27
- 28 R.D.Bensley, Science Nov. 10 (1950)
- 29 J.M.Eder, Rezepte, Tabellen usw. (wie 24) S. 77
- 30 J.M.Eder, Rezepte, Tabellen usw. (wie 24) S. 79 ff.
- 31 M.Rau, Diss. München 1957
- 32 A.Terenin, E.Putzeiko u. J.Akimov, Optische Sensibilisierung von Halbleitern mit organischen Farbstoffen, J.Chim.physique Physico-Chim. biol. 54 (1957) 716

- 33 H.E.Brown, Zinkoxyde Rediscovered, The New Jersey Zink Company 1957
- 34 Bragg, Trans. Faraday Soc., Mar.25 (1929)
- 35 Baumbach u. Wagner, Z.phys.Chem. 22 (1933) 199
- 36 Mollwo, Z.phys.Chem. 198, 258 (1951)
Mollwo, Ann.Phys. 6/3, (1948) 221, 231
- 37 Miller, Physikal Rev. 60 (1941) 890
- 38 Bevan, Shelton u. Anderson, J.Chem.Soc. (1948) 1729
- 39 Hahn, J.Applied Physics 22 (1951) 855
- 40 Lindner, J.Chem.Phys. 23 (1955) 410
- 41 Hutson, Bull.Am.Phys.Soc. 2/1 (1956) 381
- 42 C.Wagner, J.Chem.Phys. 18 (1950) 201
- 43 K.Hauße, Ann.Phys. (6)8(1950)201
- 44 H.v.Baumbach u.C.Wagner, Z.phys.Chem. B22 (1933)199
- 45 K.Hauße, Reaktionen in u. an festen Stoffen S.132
- 46 Römpp, Chemie Lexikon
- 47 Goetz u. Inn, Rev.Modern Physics 20(1948) 131
- 48 Weyl u. Forland, Ind.Eng.Chem. 42 (1950) 257
- 49 C.Renz, Helv.chim.Acta 15 (1932)1077
- 50 W.Ruppel,H.J.Gerritzen u.A.Rose, Helv.Phys.Acta 30,6 Nov.1957,
495
- 51 Elmore u.Tanner, nach Zinkoxyde Rediscovered S.68/70
- 52 Veselowskii u. Rubin, nach Zinkoxyde Rediscovered S.60
- 53 Calvert, nach Zinkoxyde Rediscovered S.60
- 54 E.J.Birr, Veröff.d.wiss.Photo-Labor.Agfa VEB Wolfen Bd.VIII 1954
- 55 Stenger-Staude, Fortschr.d.Phot., Leipzig 1938 S.161
- 56 H.Staude, Phys.chem.Taschenbuch Bd.II S.1622
- 57 Finkelnburg, Einführung in die Atomphysik 4.Aufl. S. 523
- 58 Mollwo, Vortrag vor Phys.Gesellschaft München am 28.7.1960
- 59 nach H.Arens, Veröff.d.wiss.Photo-Labor.Agfa VEB Wolfen
Bd.VIII 1954
- 60 G.Scheibe, Oberth,Brünner, Z.wiss.Phot. 50 I (1955)
- 61 G.Scheibe, Z.Elektrochem. 56 (1952) 723
- 62 H.Wolff, Fortschr.d.chem.Forschung 3(1955)503
- 63 F.Dörr u.G.Scheibe, Umschau 60 (1960) 588

L e b e n s l a u f

- Personalien:** Siegmund Albert Ehrenstorfer, geboren am 14. Februar 1931 zu Regensburg als drittes Kind von Hauptlehrer Albert Ehrenstorfer und Frau Klara Ehrenstorfer, geb. Ring.
- Schulbildung:** Nach 4 Jahren Volksschule Besuch der Oberrealschule in Passau; Abitur 13.7.1950. Von November 1950 bis 1956 Studium der Chemie an der erweiterten Phil.Theol.Hochschule Regensburg, ab SS 1956 an der Universität München.
- Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München unter Anleitung von Professor Dr. G.-M. Schwab.
- Diplom-Hauptexamen: 6. Juli 1956
- Diplom ausgefertigt am 8. März 1958
- Tätigkeit:** Seit 1.2.1960 beruflich tätig als wissenschaftlicher Angestellter an der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt, München.

66b₂

Abb. 1

Emulsion: Gelatine, AgNO_3 , ZnO
 belichtet: 15 Min. m. Mischlichtlampe
 fixiert: in Thiosulfat-Sulfit-Bad

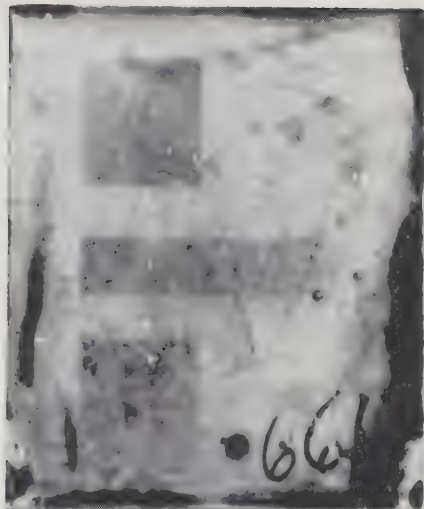
• 66b₁

Abb. 2

Belichtung: 3 Sek. Mischlichtlampe
 fixiert: in Thiosulfat-Sulfit-Bad
 entwickelt: 15 Min. in (H_2Br_2 -Metol)



4a

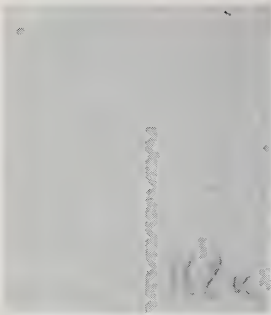


4b

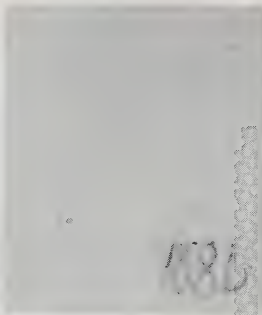
Abb. 4

Papier, mit Zinkoxyd + Kaolin beschwert, m. Lösung v. $\text{Na}_2\text{Ag}(\text{SO}_3)_2$ befeuchtet

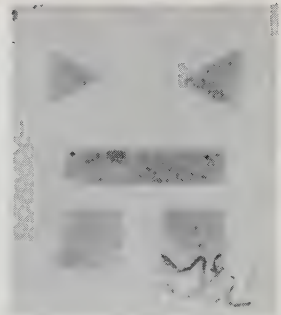
II



3a



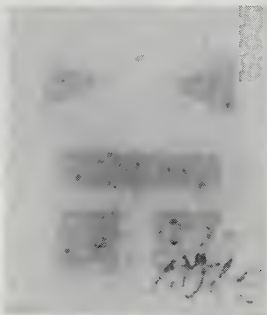
3b



3c



3d



3e

Abb. 3a-e
(verkleinert)
Emulsion m. $\text{Na}_3\text{Ag}(\text{SO}_3)_2$

Belichtungszeiten:

3a : 2 Sek.

3b : 10 Sek.

3c : 1 Min.

3d : 5 Min.

3e : 15 Min.

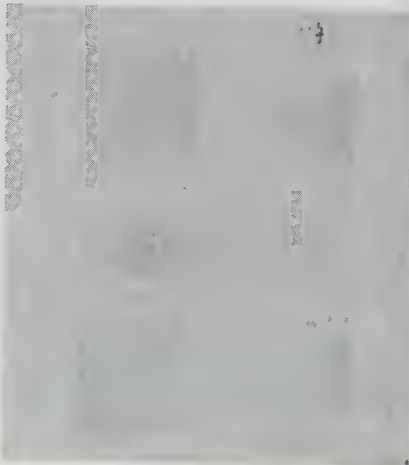
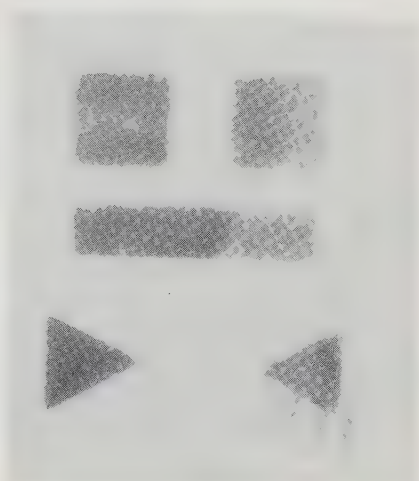


Abb. 5

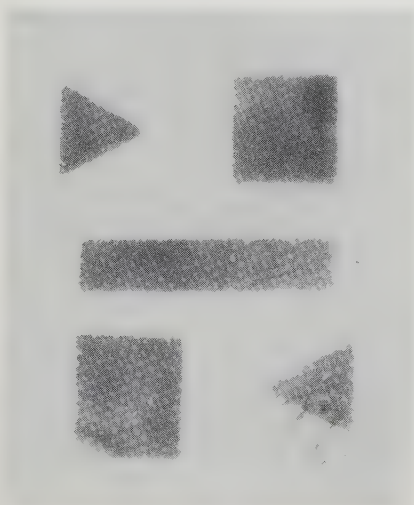
ZnO in ca. $\frac{3}{10}$ mm dicker
Schicht auf Papierunter-
lage, mit einer Lösung von
 $\text{Na}_3\text{Ag}(\text{SO}_3)_2$ befeuchtet



6a
ZnO mit 1% Li_2O



6b
ZnO mit 1% Ga_2O_3

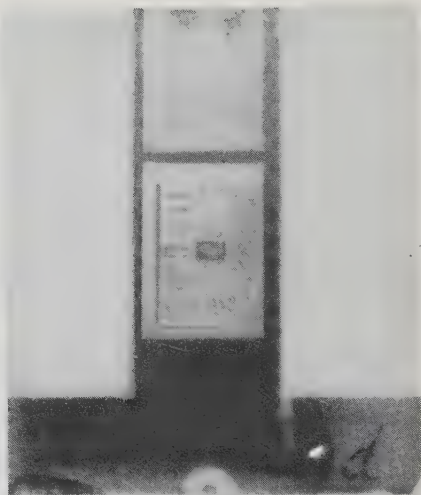


6c
ZnO undotiert

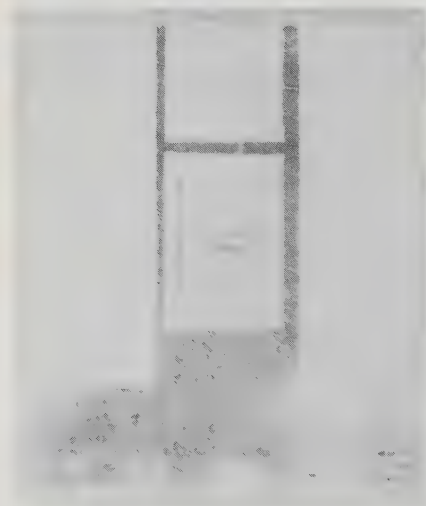
Abb. 6a,b,c
Propiofanschichten, mit aotier-
tem Zinkoxyd bestäubt
(auf Glasunterlage)



7a
ZnO : Gelatine = 10 : 1

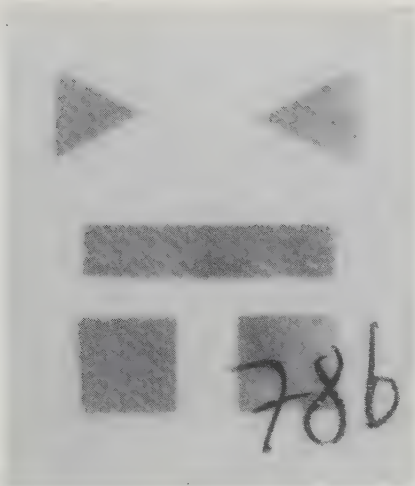


7b
ZnO : Gelatine = 5 : 1
(rechts unten UV-Absorption durch
aufgelegte Glasplättchen)

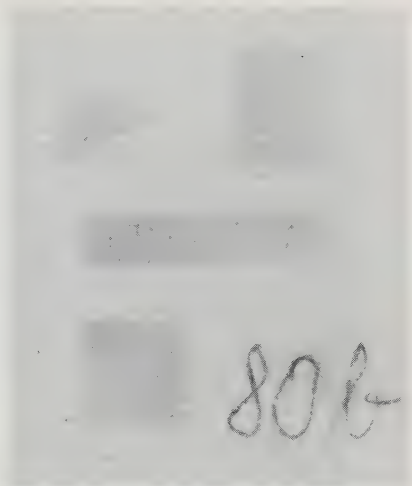


7c
ZnO : Polyviol = 5 : 1

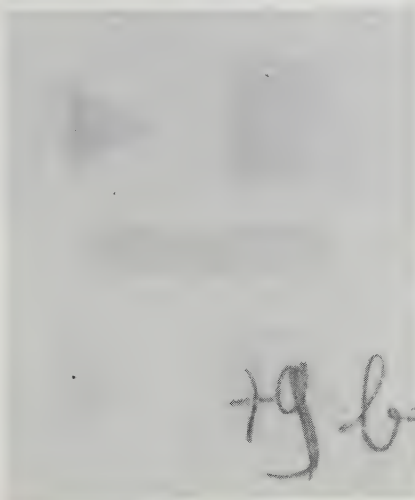
Abb. 7a,b,c
Emulsionen mit hohem Anteil an
ZnO (Zinkoxyd-Brei)



8a
ZnO mit 1% Ga_2O_3

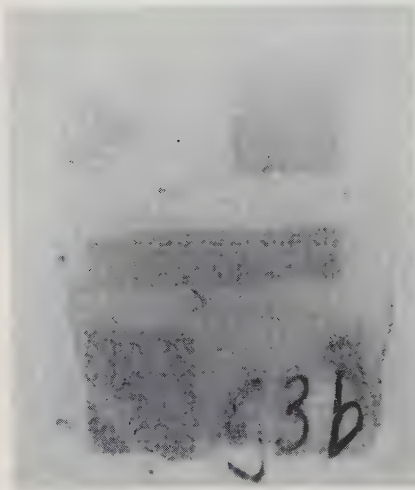


8b
ZnO undotiert



8c
ZnO mit 1% Li_2O

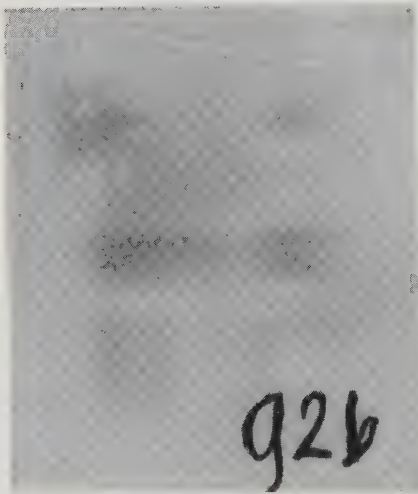
Abb. 8a,b,c
Emulsionen mit dotierten
Zinkoxydpräparaten
Alle Platten ausbelichtet
(15 Min.), nicht entwickelt



9a
ZnO mit 1% Ga_2O_3



9b
ZnO undotiert



9c
ZnO mit 1% Li_2O

Abb. 9a,b,c

Emulsionen mit dotierten
Zinkoxydpräparaten;
mit Na_2SO_3 stabilisiert;
1 Min.² belichtet, entwikkelt u. fixiert.



Abb. 10a

Beugungsaufnahmen mit $\text{Fe-K}\alpha$ -Strahlung von "ZnO aktiv" (oben) und "ZnO transparent" (unten); je 4 Std. belichtet; 35 kV Betriebsspannung; 19 mA Anodenstromstärke



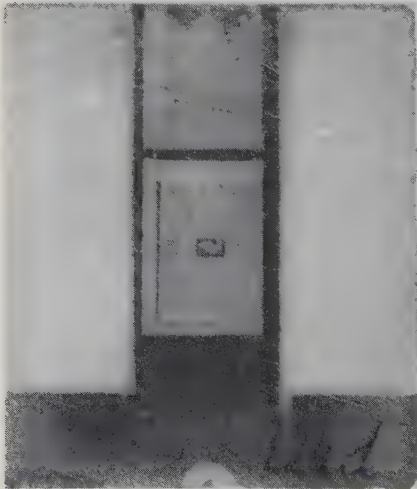
11a



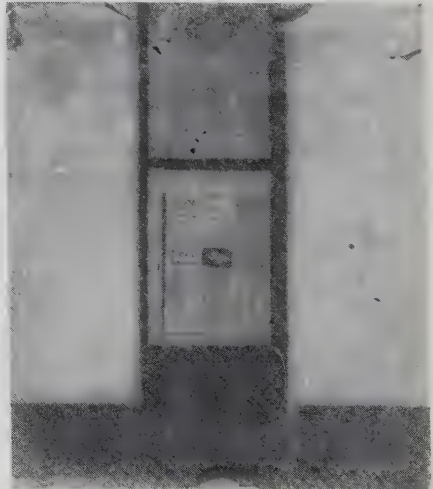
11b

Abb. 11

Emulsionen mit "ZnO transparent" und "MgO" anstelle von ZnO



12a



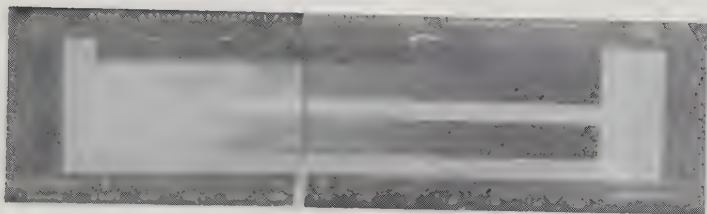
12b

Abb. 12

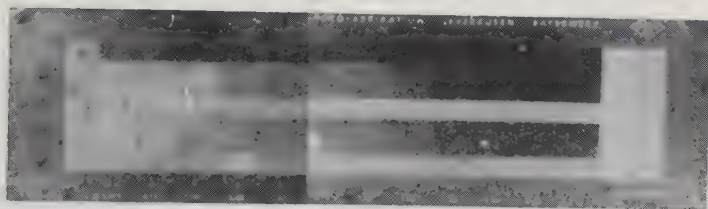
Zur Haltbarkeit des latenten Bildes: 12b wurde 24 Std. nach der Belichtung entwickelt



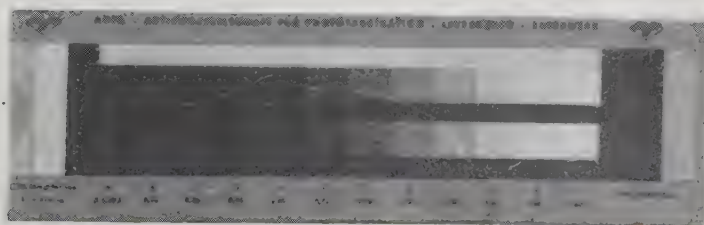
13a



13b



13c



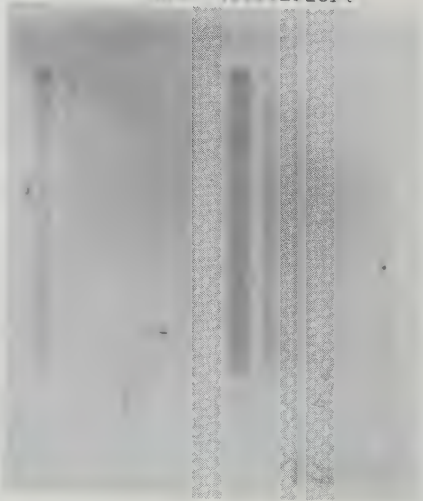
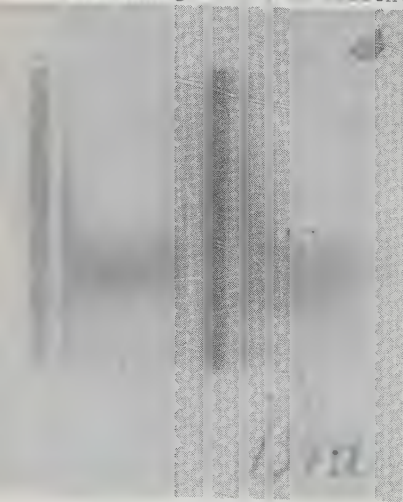
13d

Abb. 13a,b,c,d
 Photographischer Graukeil (13d) u. Kopien (13a,b,c)



Abb. 14
Mit Röntgenstrahlen belichtet

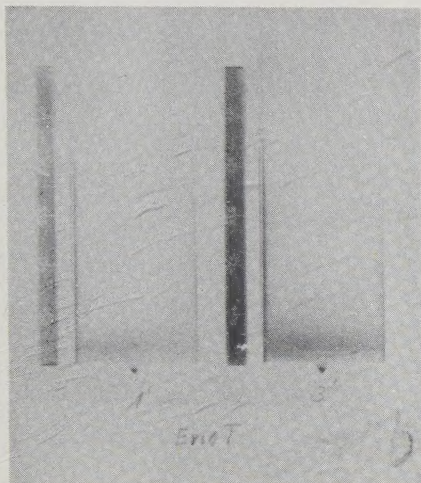
15a
un. sensibilisiert



15b
mit rotem Cyaninfarbstoff sensibil. 15c
mit blauem Cyaninfarbstoff sensibil.

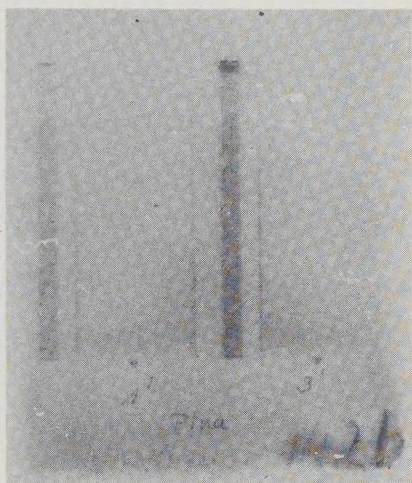
Abb. 15a, b, c

Sensibilisierung mit Cyaninfarbstoffen
(durch Verlauffbanfilter belichtet; 2 verschiedene Belichtungszeiten)



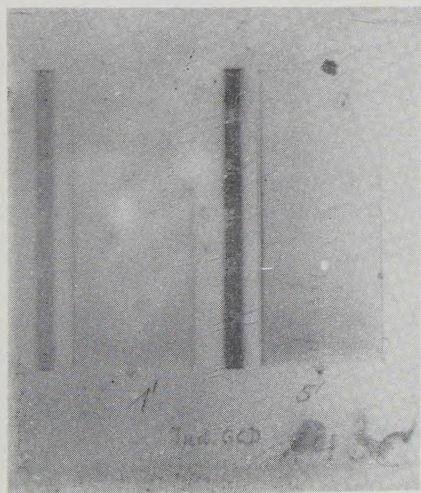
16a

ZnO mit Eriochromschwarz T angef. .



16b .

ZnO mit Pinachromblau angefärbt

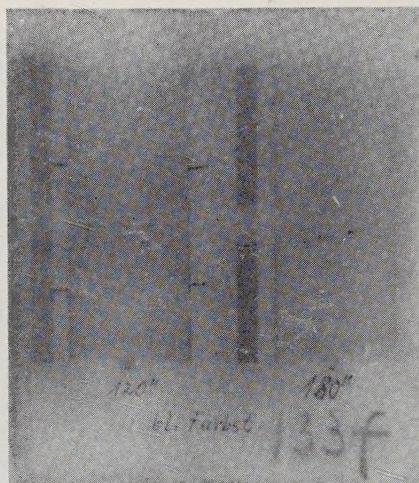


16c

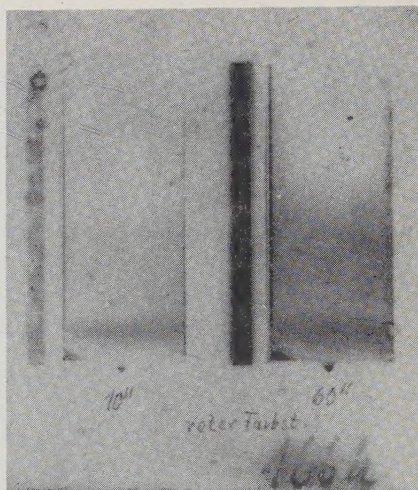
ZnO mit Indanthrenblau angefärbt

Abb. 16a, b, c

Emulsionen mit ZnO-Farblacken



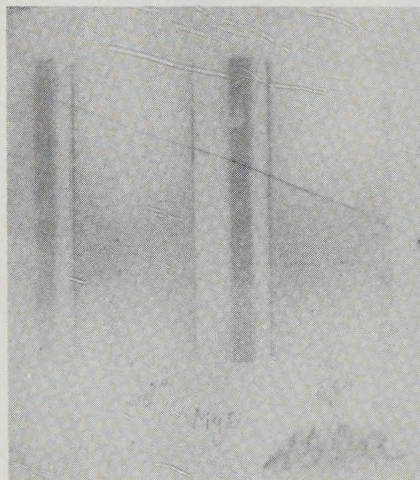
17a



17b

Abb. 17

Die Schichten wurden nach dem Trocknen durch Baden in Farbstofflösung sensibilisiert.



18a

mit MgO anstelle von ZnO



18b

ohne Feststoffzusatz

Abb. 18

Emulsionen ohne ZnO, sensibilisiert

